

T H E S E

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Jean-Marie PERROT

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences-Physiques

Maître-Assistant à l'Institut National Polytechnique de NANCY

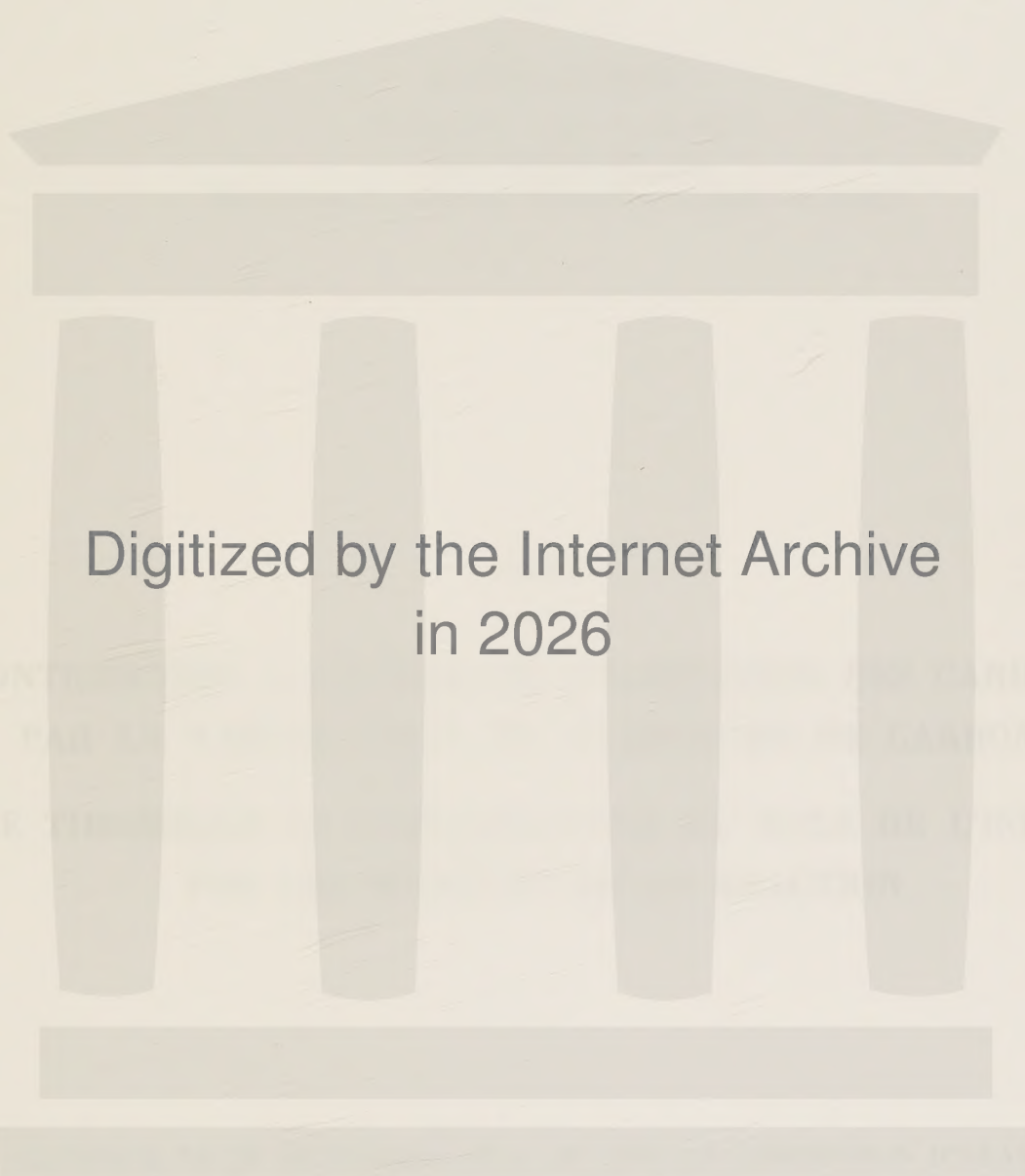
SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTIVATION DES CARBONES
PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE
ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU ROLE DE L'INHIBITION
PAR LES PRODUITS DE LA REACTION**

SOUTENUE LE 29 SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN
~~REUNION~~

JURY

M.	A.	HEROLD	Président
M.	J.	BASTICK	Examineurs
Mme	M.	BASTICK	
M.	H.	GUERIN	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0015

T H E S E

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Jean-Marie PERROT

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences-Physiques

Maître-Assistant à l'Institut National Polytechnique de NANCY

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTIVATION DES CARBONES
PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE
ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU ROLE DE L'INHIBITION
PAR LES PRODUITS DE LA REACTION**

SOUTENUE LE 29 SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

M.	A.	HEROLD	Président
M.	J.	BASTICK	Examineurs
Mme	M.	BASTICK	
M.	H.	GUERIN	Invité

A MES PARENTS

En témoignage de profonde affection et de reconnaissance

A ma femme

A tous ceux qui me sont chers

A MES MAITRES

Monsieur Henri GUERIN

Professeur à l'Université de PARIS-SUD

Madame Marthe BASTICK

Professeur à l'Université de NANCY I

HOMMAGE RESPECTUEUX

A V A N T - P R O P O S

-:-:-:-:-:-:-:-

Le travail que nous allons exposer, a été commencé sous la direction de Monsieur le Professeur H. GUERIN à qui nous tenons à exprimer notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire. Nous le remercions vivement pour l'intérêt constant qu'il nous a toujours manifesté et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de siéger dans notre jury d'examen.

A son départ à l'Université de PARIS-SUD, Madame M. BASTICK, Professeur à l'Université de NANCY I a bien voulu accepter de diriger notre travail. Nous l'assurons de notre respectueux attachement et de notre profonde reconnaissance pour le soutien et la confiance qu'elle nous a toujours accordés et pour les judicieux conseils et les précieux encouragements qu'elle nous a prodigués tant au cours de nos recherches que pendant la rédaction de ce mémoire.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour le soutien bienveillant qu'il nous a toujours accordé.

Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur le Professeur A. HEROLD qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider notre jury.

Nos remerciements vont aussi à nos camarades du Laboratoire pour leur esprit d'amicale coopération et pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su y créer.

Nous remercions le personnel technique et administratif du Laboratoire et de l'Ecole pour l'aide qu'il nous a apportée. Notre reconnaissance s'adresse en particulier à Monsieur J. LELAURAIN et Madame C. HEINTZ pour leur précieux concours dans la réalisation de ce mémoire.

I N T R O D U C T I O N

Il n'est pas besoin d'insister sur l'importance considérable que présente l'étude des réactions de gazéification des carbones. Ces réactions ont été, en effet, très étudiées tant pour leurs nombreuses applications industrielles que pour leur intérêt sur le plan de la connaissance pure.

Les applications sont des plus variées, soit que la gazéification ait été l'effet recherché, comme lorsque l'on procède à la fabrication du gaz à l'eau ou à l'activation des charbons actifs, soit que l'on ait cherché au contraire à l'éviter comme dans les réacteurs nucléaires modérés au graphite et utilisant le dioxyde de carbone comme fluide caloporteur.

Sur le plan de la recherche fondamentale en dehors des renseignements obtenus sur les réactions elles-mêmes, l'étude de ces réactions hétérogènes, qui mettent en oeuvre un gaz et un solide, peut apporter une contribution à la compréhension des phénomènes qui accompagnent les réactions de catalyse hétérogène. Entre ces deux types de réactions il existe toutefois une différence qui tient à l'évolution de la texture poreuse du solide lors de la gazéification alors que cette texture reste inchangée dans les catalyseurs. Mais l'étude de l'empreinte laissée par la réaction sur le solide permet d'obtenir des renseignements précieux sur la manière dont celle-ci s'est produite, renseignements qu'il aurait été difficile d'obtenir par une étude directe. Ceci est d'autant plus intéressant que très souvent il y a compétition entre la vitesse de réaction proprement dite et la diffusion du gaz dans le réseau poreux du carbone. Selon la vitesse relative des deux processus, la réaction peut se faire jusqu'au coeur du grain ou au contraire uniquement à l'embouchure des pores. On s'attend donc à ce que la texture poreuse se développe de manière plus importante si la vitesse de réaction est lente.

On connaît cependant des cas où l'on constate expérimentalement l'inverse. C'est ainsi que la vapeur d'eau réagit de trois à cinq fois plus vite que le dioxyde de carbone à la même température mais développe une surface beaucoup plus importante. Ce fait en apparence paradoxal n'était pas expliqué jusqu'à maintenant ce qui montre que malgré les nombreuses recherches auxquelles les réactions de gazéification ont donné lieu, il reste encore beaucoup de connaissances à acquérir dans ce domaine.

Aussi nous a-t-il semblé nécessaire de reprendre ces études afin de préciser le rôle d'autres facteurs susceptibles d'expliquer ces différences. Nous porterons particulièrement notre attention, en raison de leur caractère inhibiteur, sur la diffusion des produits de la réaction dont le rôle a souvent été négligé.

Le plan de notre travail sera donc le suivant :

- I - Position du problème - Résumé des travaux antérieurs sur la gazéification des carbones.
- II - Caractéristiques des échantillons étudiés.
- III - Méthodes d'étude de l'activation des carbones.
- IV - Etude préliminaire de l'activation des carbones par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.
- V - Rôle de l'ouverture de la porosité fermée dans l'activation.
- VI - Etude théorique du rôle de l'inhibition dans l'activation.
- VII - Etude expérimentale du rôle de l'inhibition.
- VIII - Conclusions.

C H A P I T R E I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

POSITION DU PROBLEME - RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA GAZEIFICATION DES CARBONES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L'importance du problème de la gazéification des carbones justifie les nombreux travaux qui lui ont été consacré et le nombre de mises au point (1) à (11) auxquelles il a donné lieu. Ces mises au point sont d'autant plus nécessaires que les résultats sont difficilement comparables et souvent contradictoires. En effet les différents auteurs ont fréquemment été motivés par des objectifs industriels. Aussi, répondant à ces problèmes précis, les essais étaient-ils souvent empiriques et peu susceptibles de conduire à des conclusions générales.

Dans ce chapitre nous aborderons d'abord les questions relatives à l'activation des carbones, puis celles concernant la réactivité qui, sans être proprement notre sujet, ont une influence importante sur le développement de la texture.

A - L'ACTIVATION DES CARBONES

1) GENERALITES

L'activation des carbones a pour but de développer la surface interne et la porosité pour accroître le pouvoir adsorbant. Elle peut être réalisée par différentes méthodes dont la plus courante consiste à gazéifier le carbone par un gaz oxydant. D'autres procédés utilisant des réactifs solides ou liquides ont été employés mais ils conduisent à des produits impurs car l'élimination des réactifs est difficile. L'activation en phase gazeuse au contraire est très souple d'emploi et conduit à des produits plus propres.

Les agents activants les plus couramment employés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène. Ce dernier, assez délicat d'emploi en raison de l'exothermicité de la réaction, exige un contrôle rigoureux de la température afin d'éviter l'inflammation du produit, préjudiciable à un développement important de la porosité. Nous ne parlerons pas ici du problème de l'activation par l'oxygène ; nous signalerons seulement que nous avons pu obtenir des résultats intéressants dans ce domaine en diluant fortement ce gaz dans du dioxyde de carbone (12).

Les réactions avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont, elles, endothermiques et le contrôle des conditions opératoires en est grandement facilité c'est pourquoi ce sont les agents activants les plus couramment utilisés.

2) LES PROCESSUS D'ACTIVATION

Le rôle des processus les plus souvent invoqués pour rendre compte du développement de la porosité pendant la gazéification n'est pas encore sûrement établi. Parmi les hypothèses couramment admises, nous pouvons raisonnablement en retenir trois :

- a) élargissement, du fait de la réaction, des pores existants.
- b) création de nouveaux pores par gazéification préférentielle de certains composants structuraux.
- c) ouverture de pores auparavant inaccessibles au réactif.

Nous allons donc examiner successivement ce que l'on sait sur chacun de ces processus.

3) L'ÉLARGISSEMENT DES PORES EXISTANTS AU COURS DE LA GAZEIFICATION

L'élargissement des pores d'un échantillon poreux se fera par élimination du carbone sous forme d'un composé gazeux. Le mécanisme comprend a priori les étapes suivantes :

- a) transfert du gaz réagissant de la phase gazeuse homogène vers la périphérie du grain, correspondant à ce que l'on appelle la *diffusion externe*.

- b) diffusion du gaz à travers le réseau poreux vers la surface interne de l'échantillon, c'est la *diffusion interne*.
- c) réaction chimique, souvent complexe, à l'interface gaz-solide.
- d) diffusion après réaction des produits formés, à travers le réseau poreux vers l'extérieur de l'échantillon.
- e) diffusion de ces mêmes produits à travers la couche limite vers la phase gazeuse homogène.

En étudiant les réactions dans les milieux poreux THIELE (13) et WHEELER (14) ont montré qu'il pouvait y avoir compétition entre l'apport du réactif au niveau de la surface réagissante par diffusion et sa consommation dans la réaction chimique. Ils ont établi l'existence de trois régimes de réaction qui se différencient par l'étape lente du mécanisme. On distingue donc :

a) Le régime de diffusion externe où la réaction est limitée par l'arrivée du gaz au contact des grains. La vitesse du processus chimique étant rapide, les grains sont attaqués uniquement à leur périphérie. Le réseau poreux ne se développe pas, il n'y a donc pas d'activation.

b) Le régime de diffusion interne où la réaction est limitée par la diffusion du réactif gazeux vers la surface interne. La texture poreuse exerce alors une influence prépondérante sur la gazéification. Le développement des pores dépend donc de leur localisation et de la facilité d'accès du gaz. La concentration de ce dernier varie d'un point à l'autre de la surface interne. Il en est de même de la vitesse de réaction. L'activation est plus ou moins importante selon l'amplitude de la variation de cette vitesse d'un point à un autre.

c) Le régime chimique où la concentration du réactif est la même en tout point de la surface. L'attaque est donc uniforme et se fait jusqu'au coeur des grains. L'activation se fait dans de bonnes conditions mais demande beaucoup de temps.

Tous les facteurs qui modifieront la vitesse de l'une des étapes par rapport aux autres modifieront les conditions d'activation et affecteront le développement de la porosité. De manière générale, l'activation est d'autant plus efficace que la vitesse de gazéification est plus lente.

Ces conclusions ont été vérifiées par de nombreux auteurs. SERPINET (15) a montré que les dimensions géométriques de blocs de graphite brûlés à l'air en régime chimique ne varient pratiquement pas jusqu'à 50 % d'usure. La résistance de tels blocs à l'écrasement devient toutefois extrêmement faible.

En régime de diffusion, par contre, la réaction a lieu au voisinage de la surface extérieure des blocs dont les dimensions sont déjà nettement modifiées pour une usure de 10 % seulement. La résistance du bloc résiduel à l'écrasement reste voisine de celle du bloc initial. LANG (16)(17) arrive aux mêmes conclusions.

De même, WALKER et ses collaborateurs (5) ont montré, en suivant l'évolution de la porosité et de la surface spécifique à différentes profondeurs dans un échantillon de graphite gazéifié par CO_2 à différentes températures, que la gazéification se fait plus ou moins profondément selon les conditions opératoires. BASTICK et GUERIN (18) ont pu mettre en évidence sur des cokes l'élargissement des pores par gazéification. Nous examinerons plus en détail leurs travaux au chapitre IV. WALKER, RUSINKO et RAATS (19)(20)(21) arrivent aux mêmes résultats sur des graphites artificiels. DONNET et ses collaborateurs (22) ont récemment confirmé ces conclusions. On ne saurait donc nier l'existence d'un tel processus dans l'activation (23) sans pour autant en exclure d'autres.

Il faut souligner, cependant, que lorsque la gazéification a lieu en régime de diffusion les différents auteurs se sont surtout intéressés à la diffusion des réactifs pour tenter d'expliquer leurs résultats expérimentaux. Mais il est bien certain que les produits formés dont les vitesses de diffusion sont du même ordre de grandeur que celles des réactifs peuvent également jouer un rôle en raison de leur caractère inhibiteur. Ce serait donc une cause supplémentaire de variations des conditions de gazéification et donc du développement du réseau poreux par élargissement des pores existants.

4) LA CREATION DE PORES NOUVEAUX PAR GAZEIFICATION SELECTIVE

On peut envisager la création de pores nouveaux par gazéification sélective lorsque la réactivité des carbones en deux points de la surface proches l'un de l'autre est extrêmement différente, soit, à cause de la différence de degré de graphitisation, soit, à cause de l'anisotropie des cristallites qui

peuvent présenter à l'attaque du réactif des faces différentes. Cette hypothèse avait été avancée par SERPINET (15). KAYE (24) ainsi que DONNET et ses collaborateurs (25)(26) ont mis en évidence l'influence du degré de graphitisation sur la réactivité. Cependant, la plupart de ces travaux font appel à des réactifs liquides pour lesquels la réactivité est extrêmement différente selon le degré de graphitisation.

Pour les réactifs gazeux, au contraire, les conclusions sont beaucoup moins nettes. WALKER et ses collaborateurs (27) ont trouvé, effectivement, une proportion croissante de cristallites bien organisées dans des résidus de carbone brûlés à des taux de plus en plus grands. WICKE et KOPPER (28) ont obtenus les mêmes résultats mais ils pensent que cela ne signifie pas pour autant que la vitesse de combustion est plus grande pour la fraction mal organisée. Ils expliquent que ce résultat peut provenir d'une surface spécifique plus développée pour cette fraction en raison de la taille des cristallites. En effet, les données cinétiques montrent que l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel sont sensiblement les mêmes pour différents carbones (noirs de carbone, graphites artificiels et naturels). LANG (29) a montré qu'un coke de brai purifié par traitement au chlore à 1800 °C réagissait avec la même vitesse spécifique qu'après graphitisation à 2700 °C.

Dans un travail récent, FREEMAN et MARSH (30) concluent à la possibilité d'une gazéification sélective car la mobilité des atomes de carbone augmente après gazéification. Cependant, dans un article plus récent, RAND et MARSH (11 a) pensent qu'il est possible d'interpréter les phénomènes observés dans l'activation sans avoir recours à la gazéification sélective. C'est d'ailleurs l'avis de TURKDOGAN, OLSSON et VINTERS (31) qui estiment que l'état de cristallinité n'a pas d'influence marquée sur la vitesse d'oxydation. Il semble, donc, que la gazéification sélective n'intervient que pour une faible part, tout au moins en ce qui concerne les produits peu graphités. Il ne serait toutefois pas impossible qu'elle soit responsable de l'ouverture de la porosité fermée.

La différence de réactivité due à l'anisotropie des carbones, susceptible d'expliquer dans certains cas la création de pores, a été étudiée en détail par HENNIG (32)(33)(34). En observant en particulier l'évolution des dimensions d'une fine paillette de graphite naturel soumise à l'oxydation, cet auteur constate que le diamètre de la particule, initialement de l'ordre

de plusieurs millimètres a notablement diminué tandis que l'épaisseur, de l'ordre du micron est restée pratiquement constante. Il en conclut que la vitesse de combustion des atomes de bordure est au moins 100 fois plus grande que celle des atomes des plans. D'autre part, il a constaté en étudiant les figures de corrosion qui prennent naissance par attaque oxydante des plans de clivage qu'il apparaît sur ces plans des trous à contour hexagonal au voisinage des impuretés présentes ou des défauts cristallins. La vitesse de combustion des plans de clivage à l'endroit où se forme les trous est du même ordre de grandeur que celle des atomes de bordure.

HUGUES et THOMAS (35)(36) ont confirmé les observations de HENNIG en ce qui concerne l'oxydation de monocristaux naturels par l'oxygène pur entre 700 et 900 °C. Par contre, ils n'observent pas la formation de trous de corrosion lors de l'oxydation par CO_2 pur à 800-900 °C. LANG et ses collaborateurs (37) ont, eux observé la formation de ces trous sur des plaquettes de pyrographite aussi bien lors de l'oxydation par l'air à 600 °C que par le CO_2 à 800 °C.

Il semble donc que pour des surfaces cristallographiquement parfaites, les plans de base soient très peu réactifs mais que la présence d'impuretés ou de défauts de structure augmente notablement leur vitesse de réaction. Les rapports des vitesses d'oxydation des plans de base et des atomes de bordure peuvent donc être très différents selon les carbones considérés. C'est ainsi que GRIDALE (38) estime ce rapport à 17, THOMAS (36) à 26, pour des oxydations par l'oxygène, tandis que HENNIG propose des valeurs de 10^{11} - 10^{12} pour des oxydations par l'air et des valeurs encore plus élevées avec le dioxyde de carbone. KALBACK, BROWN et WEST (39) expliquent par ce processus le développement des pores par CO_2 dans un carbone bien graphité. L'échantillon de carbone qu'ils utilisent est très propre (moins de 10 p.p.m. d'impuretés), très bien graphité (il a été chauffé à 2500 °C pendant 30 jours) et il ne présente pas de porosité fermée. Les conditions sont donc favorables pour observer l'effet de l'anisotropie. Les auteurs constatent la création de pores de 500 à 300 Å de rayon qui par la suite ne se développent plus. La taille des pores ainsi créés correspond approximativement à celle des cristallites du graphite de départ, c'est pourquoi, les auteurs concluent à la création de pores par gazéification sélective.

En résumé, si la création de nouveaux pores par gazéification sélective est susceptible de se produire lors de l'oxydation de produits très purs et bien graphités, son rôle doit être extrêmement faible dans l'oxydation de produits peu organisés.

5) L'OUVERTURE DE LA POROSITE INACCESSIBLE

L'ouverture de la porosité inaccessible au réactif a été une hypothèse assez souvent formulée pour expliquer le développement très important pour des usures assez faibles de la capacité d'adsorption de différents carbones. BUTCHER et GROVE (40) ont montré par l'étude de l'évolution de la densité à l'hélium de graphites Acheson que ceux-ci présentent une importante porosité fermée et que cette dernière s'ouvre rapidement dès le début de la gazéification. WEBER (41) par la même technique fait la même constatation pour des semi-cokes. GUERIN et BASTICK (10 d) expliquent par la même hypothèse le développement de la microporosité des cokes au début de la gazéification.

CHICHE et ses collaborateurs (42) ont montré la réalité d'un tel processus dans la gazéification des cokes par la vapeur d'eau. En comparant l'évolution de la surface mesurée par rayons X et de celle mesurée par adsorption d'azote à -195°C ces auteurs constatent que la première est toujours plus grande que la seconde et qu'elles tendent à se rejoindre pour des usures très fortes. Ils attribuent la différence observée pour les faibles usures à l'existence d'une porosité fermée dont la surface peut être mesurée par rayons X alors qu'elle n'est évidemment pas décelable par adsorption. De leur travail il ressort que l'ouverture de la porosité fermée continue à se faire même pour des usures assez fortes. Cependant la participation de ce processus à l'évolution de la surface devient de plus en plus faible. Il convient de remarquer d'autre part que les cokes étudiés par ces auteurs sont des cokes de charbons infusibles qui présentent une porosité fermée importante.

Pour des cokes de charbons fusibles, la porosité fermée est beaucoup plus faible (43) il est donc peu probable qu'un tel processus intervienne de manière importante sauf au début de la gazéification.

6) CONCLUSIONS

En résumé, il est donc vraisemblable que chacun des processus envisagés pour rendre compte du développement de la porosité lors de la gazéification, intervient. Le problème est alors de déterminer ce qui est dû à chacun d'eux.

L'élargissement des pores n'est généralement pas mis en doute ; il finit toujours par se produire et par prendre une part importante lorsque la gazéification se poursuit. Cependant le développement de la porosité ne peut pas toujours s'expliquer uniquement par l'élargissement des pores. Les deux autres processus (gazéification sélective, ouverture de la porosité fermée) peuvent intervenir plus ou moins selon la nature de l'échantillon de départ.

La gazéification sélective se produit surtout avec des carbones très purs et très bien graphités. Dans les autres cas, sa participation n'est pas absolument prouvée (cf RAND et MARSH (11 a)).

L'ouverture de la porosité fermée intervient généralement au début de la gazéification. Elle est surtout importante pour les carbones durs obtenus à partir de charbons non fusibles.

B - LA REACTIVITE DES CARBONES

1) GENERALITES

Nous définissons la réactivité d'un carbone vis à vis d'un gaz donné comme la vitesse avec laquelle il réagit avec celui-ci dans des conditions déterminées. Il importe de remarquer le caractère relatif de cette définition car la réactivité va dépendre en fait de différents facteurs, les uns propres au combustible (pureté, structure, texture poreuse, etc...) les autres dépendant des conditions expérimentales (température, débit gazeux, granulométrie, etc...).

Nous distinguerons donc cette réactivité, qu'il est possible de mesurer expérimentalement, de la notion cinétique de vitesse de réaction qui suppose que les conditions opératoires sont les mêmes en tout point de la

surface réagissante. En somme, la réactivité est la moyenne pour l'échantillon des vitesses de réaction locales, variables d'un point à l'autre. En particulier, nous avons vu précédemment qu'il pouvait y avoir compétition entre la diffusion du réactif et sa consommation par la réaction. Cette compétition est régie par la texture de l'échantillon.

Dans des conditions données, on peut donc avoir des réactivités différentes alors que les caractéristiques cinétiques sont les mêmes. C'est seulement en régime chimique que les deux notions sont équivalentes. Il est souvent difficile de déduire de la réactivité d'un carbone des indications sur les données cinétiques et le mécanisme des réactions. C'est pourquoi on trouve des résultats très différents selon les auteurs, concernant l'ordre et l'énergie d'activation des réactions du carbone avec CO_2 et la vapeur d'eau.

2) LA GAZEIFICATION PAR CO_2

a) Vitesse de la réaction

Il est assez délicat de déterminer la vitesse de réaction pour des conditions opératoires données. En effet, de nombreux auteurs (44) à (53) ont signalé une nette influence inhibitrice de CO , qui peut alors modifier notablement les vitesses mesurées et les rendre dépendantes de la technique expérimentale utilisée.

La plupart des auteurs (44) (45) (47) (48) (54) ont trouvé que leurs résultats expérimentaux peuvent être représentés par une relation de la forme :

$$v = \frac{k_1 p \text{ CO}_2}{1 + k_2 p \text{ CO} + k_3 p \text{ CO}_2}$$

où k_1 , k_2 , k_3 sont des coefficients qui ne dépendent que de la température pour un solide dans un état donné. Cette relation traduit l'influence inhibitrice de CO . k_2 est grand puisque celle-ci est notable. ERGUN (49) propose une expression plus simple, expression qui dérive de la précédente :

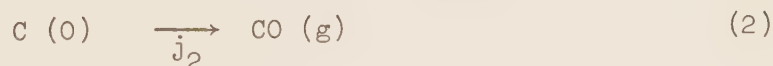
$$v = \frac{k_1}{k_3 + k_2 \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}}$$

car, selon lui, $k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}$ est toujours nettement supérieur à 1.

Des relations de ce type expliquent les valeurs très différentes obtenues pour l'ordre de la réaction. BONNER et TURKEVICH (55) indiquent une cinétique d'ordre 0 en-dessous de 850 °C parce que la vitesse est contrôlée par la décomposition lente des oxydes de surfaces. Pour des pressions partielles de CO_2 comprises entre 50 et 200 mm Hg, SEMECHKOVA et FRANK-KAMENETSKII (44) trouvent essentiellement une cinétique d'ordre 1 avec des coques de saccharose exempt de cendres à des températures de 770 à 900 °C. STRICKLAND-CONSTABLE (56) (57) sur des filaments de carbone détermine un ordre 0 à 700 °C, un ordre voisin de 0,7 à 1100 °C et un ordre 1 à 1800 °C. BOULANGIER, DUVAL et LETORT (58) observent un ordre 1 avec des filaments de carbone à des températures de 1400 à 1800 °K dans un domaine de pression de CO_2 de 2 à 11.10^{-3} mm Hg. TURKDOGAN et VINTERS (59) observent un ordre 1/2 de 800 à 1000 °C pour de faibles pressions de CO_2 . Si le mélange réactionnel contient du CO la réaction est alors d'ordre 1 par rapport à CO_2 .

b) Mécanismes de la réaction

Plusieurs mécanismes peuvent rendre compte de l'équation cinétique précédemment formulée. GADSBY et ses collaborateurs (45) proposent le mécanisme suivant :



C_f représente les carbones libres.

$C(O)$ symbolise les oxydes de surface.

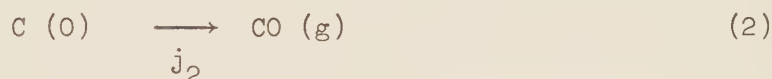
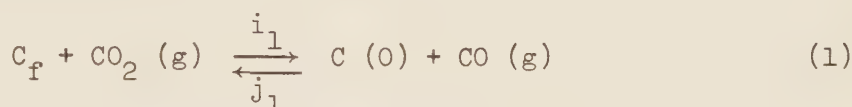
L'indice g représente un constituant gazeux.

i_1, i_3, j_2, j_3 sont les constantes de vitesse des réactions.

Ceci conduit à l'équation de la vitesse :

$$v = \frac{i_1 p \text{ CO}_2}{1 + \frac{i_3}{j_3} p \text{ CO} + \frac{i_1}{j_2} p \text{ CO}_2}$$

KEY (60) propose un autre mécanisme :



La vitesse est alors donnée par la relation :

$$v = \frac{i_1 p \text{ CO}_2}{1 + \frac{j_1}{j_2} p \text{ CO} + \frac{i_1}{j_2} p \text{ CO}_2}$$

On constate que ces deux mécanismes correspondent à une loi de vitesse du même type que la relation empirique.

Ces mécanismes ont été beaucoup discutés et il semble que de nombreux arguments soient en faveur du mécanisme proposé par KEY. En effet des expériences effectuées avec des traceurs radioactifs montrent que la réaction 1 est réversible (61). Par ailleurs REIF (48) se basant sur les valeurs des énergies d'activations déterminées pour les différents processus est en faveur de ce mécanisme mais il pense qu'il est possible que deux mécanismes différents interviennent pour rendre compte de l'inhibition par CO. TURKDOGAN et VINTERS (59) sont de cet avis. Il y aurait, en dehors de la dilution de CO_2 par CO, un empoisonnement de la surface du carbone par ce gaz dû à sa chimisorption et possibilité de la réaction de dismutation de CO pour donner CO_2 .

c) Energie d'activation

L'énergie d'activation apparente est assez élevée. Entre 850 et 1100 °C elle est de l'ordre de 80 à 95 kcal/mole pour des pressions variant de 0,1 à 1 atm. En maintenant le rapport CO/CO₂ constant, HEDDEN, KOPPER et SCHULZE (50) observent des valeurs de 86 kcal/mole. La valeur élevée de cette énergie d'activation impose de maintenir la température de l'échantillon constante à 1° près si l'on veut obtenir la vitesse avec une précision de 2%.

3) LA GAZEIFICATION PAR LA VAPEUR D'EAU

a) Vitesse de la réaction

La détermination de la vitesse de réaction des carbones avec l'eau est aussi assez délicate. En effet les différents auteurs (62) (63) (64) (65) (51) s'accordent à reconnaître une importante influence inhibitrice de l'hydrogène alors que CO serait sans influence sur la vitesse. Récemment ERGUN (61) note également une influence inhibitrice de CO.

La plupart des auteurs (62) (63) (64) (65) (46) expriment leurs résultats par une loi de LANGMUIR entre 700 et 1100 °C :

$$v = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + k_2 p_{H_2} + k_3 p_{H_2O}}$$

où k_1 , k_2 , k_3 sont des constantes qui dépendent de la température et p_{H_2} et p_{H_2O} sont les pressions partielles d'hydrogène et de vapeur d'eau.

ERGUN (61) propose une expression plus simple dérivée de la précédente :

$$v = \frac{k_1 p_{H_2O}}{k_2 p_{H_2} + k_3 p_{H_2O}}$$

VORTMEYER (66) estime que la vitesse peut être représentée par une expression de la forme :

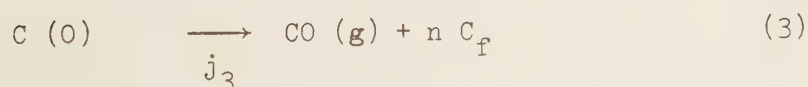
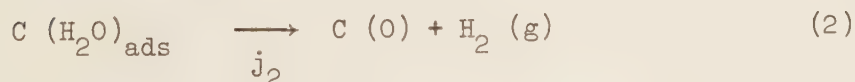
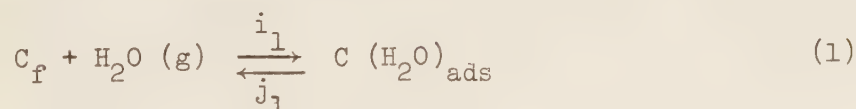
$$v = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + k_2 p_{H_2}}$$

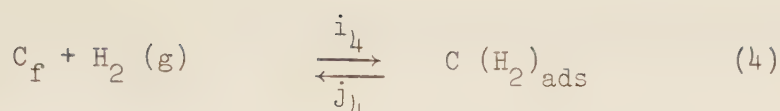
Dans des expériences sous hautes pressions de vapeur d'eau (jusqu'à 50 atm) BLACKWOOD et Mc GRORY (67) (68) montrent que la vitesse de réaction s'écarte de la loi de LANGMUIR. Ces déviations deviennent d'autant plus importantes qu'une partie plus grande de carbone est alors gazéifiée sous forme de méthane. A basse pression cependant la quantité de méthane qui se forme est extrêmement faible. Récemment MONTET et MYERS (68 bis), en gazéifiant sous basse pression par des mélanges $H_2 - H_2O$ des cristallites de graphite, observent un ordre $-\frac{1}{2}$ par rapport à l'hydrogène.

Ainsi que le laisse prévoir la vitesse définie ci-dessus l'ordre apparent, lorsqu'il a été déterminé, est compris entre 0 et 1. PILCHER, WALKER et WRIGHT (69) trouvent à 1100 °C un ordre de 0,66 constant dans le domaine de pression de 30 à 350 mm Hg. Les résultats de VORTMEYER (66) conduisent à la même valeur. Par contre BINSFORD et EYRING (70) trouvent un ordre nul probablement à cause des effets inhibiteurs de l'hydrogène ou de CO. A haute température l'ordre approche de 1 (71). Les résultats de BOULANGIER, DUVAL et LETORT sous basse pression s'interprètent de même.

b) Mécanisme de la réaction

Parmi les mécanismes proposés, le schéma suivant est celui qui traduit le mieux les différentes phases de la réaction :

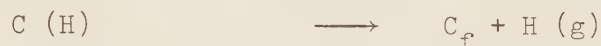




Tel qu'il est écrit ci-dessus ce schéma réactionnel n'explique pas la formation de CO_2 . REIF (48) admet les équations suivantes :



INGLES (72) propose la formation de CO_2 par une réaction en chaîne :



GRAVEN ET LONG (73) sont de cet avis.

Le mécanisme se compliquerait sous hautes pressions et le méthane se formerait alors à partir de l'hydrogène adsorbé.

c) Energie d'activation

L'énergie apparente d'activation de la réaction des carbones avec la vapeur d'eau est comprise entre 60 et 75 kcal/mole. Les résultats de BINSFORD et EYRING (70) et ceux de VORTMEYER (66) donnent respectivement 60 et 63 kcal/mole. HEDDEN et WICKE (66) signalent que pour différents carbones les valeurs sont comprises entre 65 et 75 kcal/mole. Les valeurs ainsi observées sont en moyenne plus faibles qu'avec CO_2 d'environ 10 à 20 kcal/mole. Cependant, récemment MONTET et MYERS (68 bis) trouvent des énergies apparentes d'activation variables et comprises entre 70 et 103 kcal/mole si la teneur en hydrogène est maintenue constante.

4) COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION DES CARBONES AVEC LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE

Dans ce qui précède nous avons étudié séparément les réactions des carbones avec CO_2 et H_2O . Il est intéressant de comparer entre elles les vitesses de réaction. Différents auteurs (5) (10 c) (51) (62) (66) ont constaté que dans les mêmes conditions opératoires, la vapeur d'eau réagit plus vite que CO_2 .

A 1000 °C sous une pression de 1 atm, la vitesse est environ 5 fois plus grande avec la vapeur d'eau. BONNETAIN et HOYNANT (10 c) citent les valeurs suivantes pour ces conditions :

$$\text{CO}_2 : 21 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-2} (\text{B.E.T.}) \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 100 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-2} (\text{B.E.T.}) \cdot \text{h}^{-1}$$

Compte tenu de la valeur des énergies d'activation cette différence a tendance à s'accroître à température plus basse.

5) CONCLUSIONS

De cette revue bibliographique sur les réactions des carbones avec CO_2 et la vapeur d'eau il ressort que :

- a) les réactions de gazéification sont complexes ;
- b) elles sont fortement inhibées par les produits formés. L'ordre observé dépend en grande partie des conditions expérimentales.
- c) Les vitesses de réaction sont assez bien représentées par une équation de type LANGMUIR où interviennent les pressions partielles des produits formés.
- d) Les énergies d'activation de ces réactions sont élevées.
- e) Dans les mêmes conditions opératoires la vitesse de réaction avec H_2O est plus grande qu'avec CO_2 .

C H A P I T R E I I

-:-:-:-:-:-:-:-:-

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Afin d'élucider certains résultats obtenus par BASTICK, MOUTACH et GUERIN (98) (99) lors de la gazéification de cokes métallurgiques par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, il nous a paru plus judicieux de conserver pour notre étude les mêmes échantillons de cokes. Ces cokes avaient d'ailleurs fait l'objet dans différents laboratoires d'une étude détaillée dont les résultats ont été rassemblés par THIBAUT (74). Nous disposons ainsi d'un assez grand nombre de renseignements. Nous avons complété notre travail avec deux échantillons de coke de saccharose (CS-1 et CS-2) que nous avons préparé (voir en annexe I le mode de préparation).

A - CARACTERISTIQUES GENERALES

La composition élémentaire des échantillons étudiés est donnée dans le tableau I.

T A B L E A U I

Echantillons	Cendres (%)	Carbone (%)	Hydrogène (%)	Soufre com- bustible (%)	Matières vo- latiles (%)
Thionville (T)	9,9	87,3	0,50	0,83	1,6
Anzin (A)	11,4	85,9	0,36	0,71	1,0
Carling (C)	9,7	87,7	0,44	0,74	1,2
Lievin (L)	11,3	85,8	0,44	0,80	1,3
CS-1	0,22	98,9	0,29	-	0,6
CS-2	0,22	98,8	0,30	-	0,6

Le taux de cendres des coques métallurgiques est assez important puisqu'il se situe aux environs de 10 %. Les échantillons de coke de saccharose ont l'avantage de présenter une teneur en matières minérales relativement faible (0,22 %).

Nous donnons d'autre part dans le tableau II la composition chimique des cendres, celles-ci pouvant avoir un effet catalytique sur les réactions étudiées.

T A B L E A U II

Composition chimique des cendres (% en poids)

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Alcalins	S	P
T	42,5	29,5	14,3	4,1	4,2	4,7	0,45	0,25
A	49,8	29,3	10,5	3,2	1,9	4,4	0,17	0,30
C	47,8	26,0	14,6	3,5	3,1	3,9	0,32	0,23
L	46,0	30,0	11,5	5,5	2,6	4,0	0,30	0,25
CS-1 } CS-2 }	(*) 63,9	9,5	4,3	6,2	-	6,0	1,42	-

(*) Sur échantillon commun

Les pouvoirs calorifiques rapportés d'une part à la masse de l'échantillon et d'autre part à la masse du carbone présent en tenant compte de la composition élémentaire et de l'influence des éléments étrangers sont donnés dans le tableau III. Le pouvoir calorifique $P_c = \frac{1}{C} (P_K - 341,6 H - 22,1 S)$ en kcal/kg où H, C et S désignent les pourcentages respectifs en hydrogène, carbone et soufre combustible de ces échantillons et P_K le pouvoir calorifique du coke (75).

T A B L E A U III

Echantillons	Pouvoir calorifique (en kcal/kg)	
	du coke	du carbone
T	7182	8010
A	7034	8027
C	7227	8060
L	7075	8050
CS-1	8065	8056

On constate que si le pouvoir calorifique des coques varie notablement d'un échantillon à l'autre le pouvoir calorifique du carbone présent est sensiblement le même. Notons cependant que pour ces échantillons le pouvoir calorifique moyen du carbone se situe vers 8040 kcal/kg, valeur assez différente du pouvoir calorifique du graphite (7835 kcal/kg). Cela tient en particulier à la différence dans le degré d'organisation de ces carbones et du graphite lui-même.

B - CARACTERISTIQUES TEXTURALES

L'activation de ces échantillons, c'est-à-dire le développement de leur texture poreuse par gazéification dépend de leur porosité initiale. Cette dernière est le résultat des différentes transformations qui ont lieu lors de la carbonisation des substances qui ont donné naissance à ces carbones. La pyrogénéation s'accompagne du dégagement de produits volatils à travers la masse. A un certain stade, la plasticité du milieu devient insuffisante pour effacer les traces de leur passage. Il subsiste donc dans l'échantillon une porosité dont le rôle est capital dans l'activation. La réorganisation du solide formé et le craquage secondaire des produits volatils sont susceptibles de provoquer la fermeture de la porosité au niveau

des pores les plus étroits. On doit donc s'attendre, compte tenu de la faible dimension des molécules qui se dégagent, à se trouver en présence d'une porosité ouverte extrêmement fine et même d'une porosité fermée. C'est ainsi que nous mettrons en évidence dans nos échantillons ces catégories de porosité par pycnométrie dans différents fluides et par l'étude de l'adsorption de gaz.

1) DENSITE

La mesure de la densité d'un solide compact se fait sans difficulté en utilisant un fluide pycnométrique dans lequel le solide est insoluble. Pour un solide poreux le problème est plus complexe, car la densité ainsi mesurée va dépendre de la pénétration du fluide pycnométrique dans la porosité. Selon les dimensions des molécules du fluide utilisé, on déterminera donc une densité du solide qui se rapprochera d'autant plus de sa densité "vraie" (densité de la phase solide) que les molécules seront plus petites. Toutefois l'existence même de la porosité fermée ne permet pas d'obtenir de manière certaine la densité vraie.

a) Densité vraie

La densité vraie ne peut donc pas être déterminée par cette méthode. Des considérations cristallographiques sur les carbones amorphes (76) (77) (78) permettent de penser qu'ils seraient composés de petits domaines organisés (d'une cinquantaine d'angströms dans leur plus grande dimension) de structure graphitique mais où la distance entre les plans serait de l'ordre de 3,44 à 3,70 Å au lieu de 3,35 Å pour le graphite. La "densité cristallographique" de ces carbones amorphes serait donc de l'ordre de 2,05 à 2,20. CARTON et HEROLD (79) trouvent effectivement ces valeurs pour leurs échantillons et les densités les plus faibles sont obtenues pour les plus basses températures de traitement thermique. C'est pourquoi nous pensons que 2,10 est une valeur très plausible pour la densité cristallographique du carbone de nos échantillons dont la température de traitement est de l'ordre de 1000 à 1200 °C.

Remarque : La présence d'impuretés minérales peut affecter la densité vraie de l'échantillon. La densité moyenne $\bar{d}$ d'un échantillon est :

$$\bar{d} = \frac{d_c}{1 - M \left(1 - \frac{d_c}{d_M} \right)}$$

où M , d_c et d_M représentent respectivement la teneur en matières minérales, les densités du carbone et des matières minérales. Les impuretés minérales ayant des densités de l'ordre de 2 à 2,30, la densité moyenne diffère peu de celle du carbone (moins de 2 % pour une teneur en matières minérales de l'ordre de 10 %). Nous prendrons donc 2,10 pour densité vraie du solide.

b) Densité réelle ou densité pycnométrique

Les auteurs appellent parfois "densité réelle" la densité déterminée par pycnométrie dans un fluide susceptible de pénétrer dans la porosité. La densité réelle dépendra donc de la pénétration du fluide pycnométrique dans cette porosité. Nous donnons dans le tableau IV les valeurs obtenues pour nos échantillons dans différents fluides. On remarque qu'elles varient suivant le fluide utilisé. Les densités déterminées à l'hélium et à l'eau additionnée d'un produit mouillant (norme ASTM) sont très voisines. La densité à l'eau est cependant sujette à un certain nombre d'aléas (adsorption du mouillant, etc...) qui font que les valeurs ainsi déterminées ne sont pas absolument sûres. De même WEBER, ROQUES et BASTICK (81) ont montré que la densité à l'hélium d'un échantillon poreux pouvait dépendre de la température de détermination. Il convient donc d'être extrêmement prudent dans l'utilisation des densités ainsi déterminées.

c) Densité apparente ou densité de contour

Lorsque le fluide employé ne pénètre pas dans la porosité, on détermine ainsi la densité de contour ou densité apparente. Comme fluide on utilise généralement le mercure, quelquefois le plomb fondu. Nous avons porté dans le tableau IV la densité apparente de nos échantillons.

T A B L E A U I V

Densités dans différents fluides

Echantillons	Densité "réelle"			Densité "apparente"	
	hélium	eau	toluène	mercure	plomb
T	1,90	1,91	1,83	0,86	0,88
A	1,99	2,00	1,94	0,90	0,91
C	1,88	1,87	1,80	0,93	0,95
L	1,95	1,96	1,90	0,94	0,97
CS-1	1,72	1,70	1,70	1,22	-

T A B L E A U V

Volumes spécifiques et porosité

Echantillons	Volume spécifique (cm ³ /g)			Volume poreux (cm ³ /g)	
	"vrai"	"réel"	"apparent"	fermé	ouvert
T	0,476	0,525	1,15	0,049	0,62
A	0,476	0,501	1,11	0,025	0,61
C	0,476	0,533	1,06	0,057	0,53
L	0,476	0,511	1,05	0,035	0,54
CS-1	0,476	0,585	0,82	0,109	0,23

2) POROSITE

Il est possible en exploitant les résultats des mesures de densité de se faire une idée de la porosité ouverte et de la porosité fermée. Pour cela nous avons calculé les différents volumes spécifiques déduits des mesures de densité. Nous distinguerons de même le volume spécifique "vrai", le volume spécifique "réel" et le volume spécifique "apparent". La différence entre les volumes spécifiques "vrai" et "réel" donne le volume de la porosité fermée. La différence entre les volumes spécifiques "réel" et "apparent" permet de calculer le volume de la porosité ouverte. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau V (page 23).

3) SURFACE SPECIFIQUE ET VOLUME POREUX

Nous avons déterminé pour nos échantillons la surface BET par adsorption d'azote à -195°C . Ces valeurs, très faibles, sont données dans le tableau VI. Nous avons également porté dans ce tableau le volume des pores ouverts dont le diamètre est inférieur à $500 \text{ \AA}$. Ce volume est déduit de la quantité d'azote adsorbée sous une pression p égale à $0,96 p_0$ (p_0 étant la pression de vapeur saturante de l'azote à la température considérée) en admettant que la densité de la phase adsorbée est celle du liquide. (Voir au chapitre III les détails de la méthode).

T A B L E A U VI

Surface spécifique et volume poreux (déterminés à l'azote à -195°C)

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Volume poreux* (cm^3/g)
T	1,4	$4 \cdot 10^{-3}$
A	1,7	$5 \cdot 10^{-3}$
C	1,1	$3 \cdot 10^{-3}$
L	1,2	$3 \cdot 10^{-3}$
CS-1	0,3	$0,6 \cdot 10^{-3}$

* volume des pores ouverts de diamètre inférieur à $500 \text{ \AA}$

Il faut remarquer les très faibles valeurs du volume des pores ouverts de moins de 500 Å de diamètre comparées aux valeurs des volumes poreux ouverts données dans le tableau V. Ceci, joint aux valeurs très faibles des surfaces BET montre que la porosité ouverte est surtout constituée de pores de grandes dimensions.

Remarque : Le coke de saccharose CS-1 provient d'un semi-coke 750 °C que l'on a traité à 1000 °C sous vide pendant 2 h 1/2. L'équilibre d'adsorption d'azote sur le semi-coke est très lent à obtenir, ce qui indique la présence d'une porosité ouverte extrêmement fine. La surface BET est de 190 m²/g et le volume des pores de diamètre inférieur à 500 Å est de 0,095 cm³/g. Comme on peut le constater sur le tableau, après un chauffage à 1000 °C il n'adsorbe plus d'azote. Au cours du chauffage il y a donc eu réorganisation du solide avec diminution de la surface BET et du volume poreux. Ceci traduit une fermeture de la porosité dans ce domaine de température (43) (80) (81).

C - CONCLUSION

Nos échantillons présentent donc des caractéristiques assez différentes les unes des autres. Ainsi les cokes métallurgiques ont des teneurs élevées en matières minérales alors que les cokes de saccharose sont beaucoup plus purs. La composition des matières minérales, les volumes poreux ouverts et fermés varient notablement d'un échantillon à l'autre. Ceci justifie notre choix et donne à cette étude un caractère de généralité sans qu'il soit nécessaire de multiplier les essais sur un grand nombre d'échantillons.

C H A P I T R E I I I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

METHODES D'ETUDE DE L'ACTIVATION DES CARBONES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L'étude de l'activation des carbones par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone est à envisager sous deux aspects : l'étude de la gazéification du solide d'une part et celle de la texture poreuse développée par la réaction d'autre part.

I - L'ETUDE DE LA GAZEIFICATION

On peut suivre la réaction de gazéification du carbone d'une part par thermogravimétrie, d'autre part par analyse des produits gazeux formés. La méthode thermogravimétrique convient très bien lorsque la nature des produits formés est connue sans ambiguïté comme dans la réaction avec le dioxyde de carbone où il se forme uniquement du monoxyde de carbone. La seconde méthode consiste à déterminer la nature des produits gazeux formés et à les doser en continu à la sortie du réacteur. On peut ainsi déterminer la vitesse de réaction. Cette méthode gazométrique, moins simple et plus délicate, convient mieux que la thermogravimétrie lorsque plusieurs réactions interviennent pour former des produits différents comme dans la gazéification par l'eau où il se forme CO , CO_2 et H_2 .

A - METHODE THERMOGRAVIMETRIQUE

1) APPAREIL UTILISE POUR LA GAZEIFICATION PAR CO_2 .

L'appareil est représenté sur la figure 1. Il comprend :

- une thermobalance de CHEVENARD à enregistrement photographique dont la description détaillée a été donnée par P. CHEVENARD, X. WACHE et R. de la TULLAYE (82).

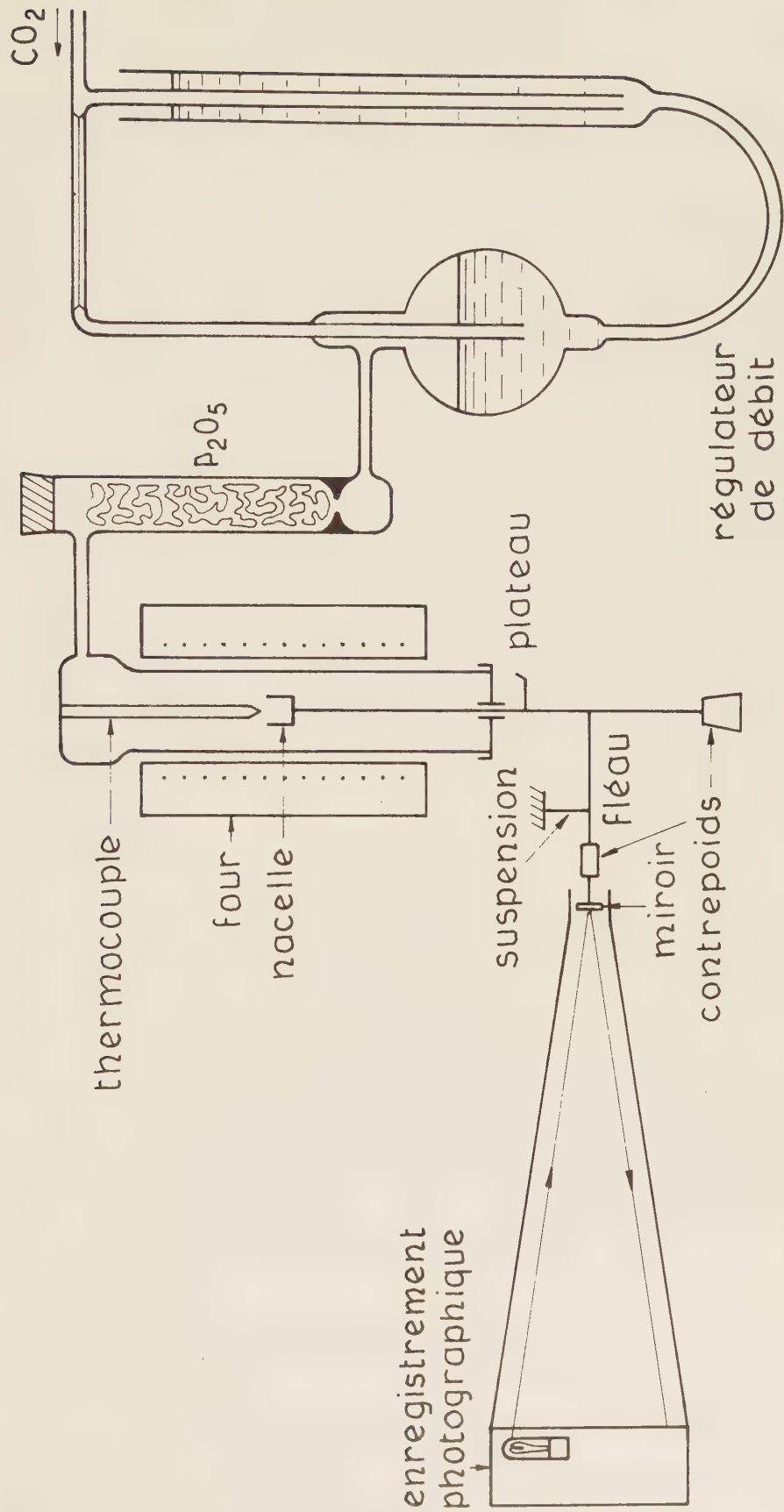


FIGURE 1 : Schéma du montage thermogravimétrique.

- un dispositif analogue à celui qui est décrit page 33 et qui permet de dessécher le gaz réactionnel et d'en maintenir le débit constant.

2) APPAREIL MODIFIÉ POUR LA GAZEIFICATION PAR DES MÉLANGES DE CO ET CO₂

Nous avons dû modifier l'appareil précédemment décrit lorsque nous avons voulu utiliser des mélanges de CO et de CO₂ pour la gazéification. En effet, pour des raisons de sécurité, il était impossible de laisser dégager dans le laboratoire des mélanges contenant de l'ordre de 10 % de CO. Nous avons donc placé la thermobalance dans une cage énergiquement ventilée (figure 2). Les modifications ont également porté sur le dispositif d'enregistrement photographique qui en raison de son encombrement, pouvait difficilement être contenu dans la cage. Nous lui avons substitué un suiveur de spot placé à l'extérieur. Ceci nous a amené à changer l'orientation du miroir et à aménager une fenêtre vitrée pour le passage du faisceau lumineux. Par ailleurs pour préparer les mélanges gazeux réactionnels, nous avons utilisé des pompes doseuses volumétriques WOSTHOFF. Elles permettent de préparer par simple changement d'engrenages des mélanges de gaz de teneurs diverses et exactement connues.

3) MODE OPERATOIRE

On pèse exactement une masse déterminée de coke dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 1 mm. L'échantillon placé dans une nacelle en toile de platine est chauffé sous courant d'azote jusqu'à la température de l'essai. On substitue alors à l'azote du dioxyde de carbone ou un mélange de monoxyde et de dioxyde de carbone préalablement desséché. La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé en un point déterminé au voisinage de la nacelle. Son étalonnage a été effectué en comparant ses indications avec celles d'un thermocouple placé dans la masse même de l'échantillon lors d'essais préliminaires.

L'enregistrement obtenu comprend trois parties distinctes :

- La première correspond au dégazage de l'échantillon lors de la montée en température sous courant d'azote. Elle indique une perte de masse de l'ordre de 1 % de la masse initiale.

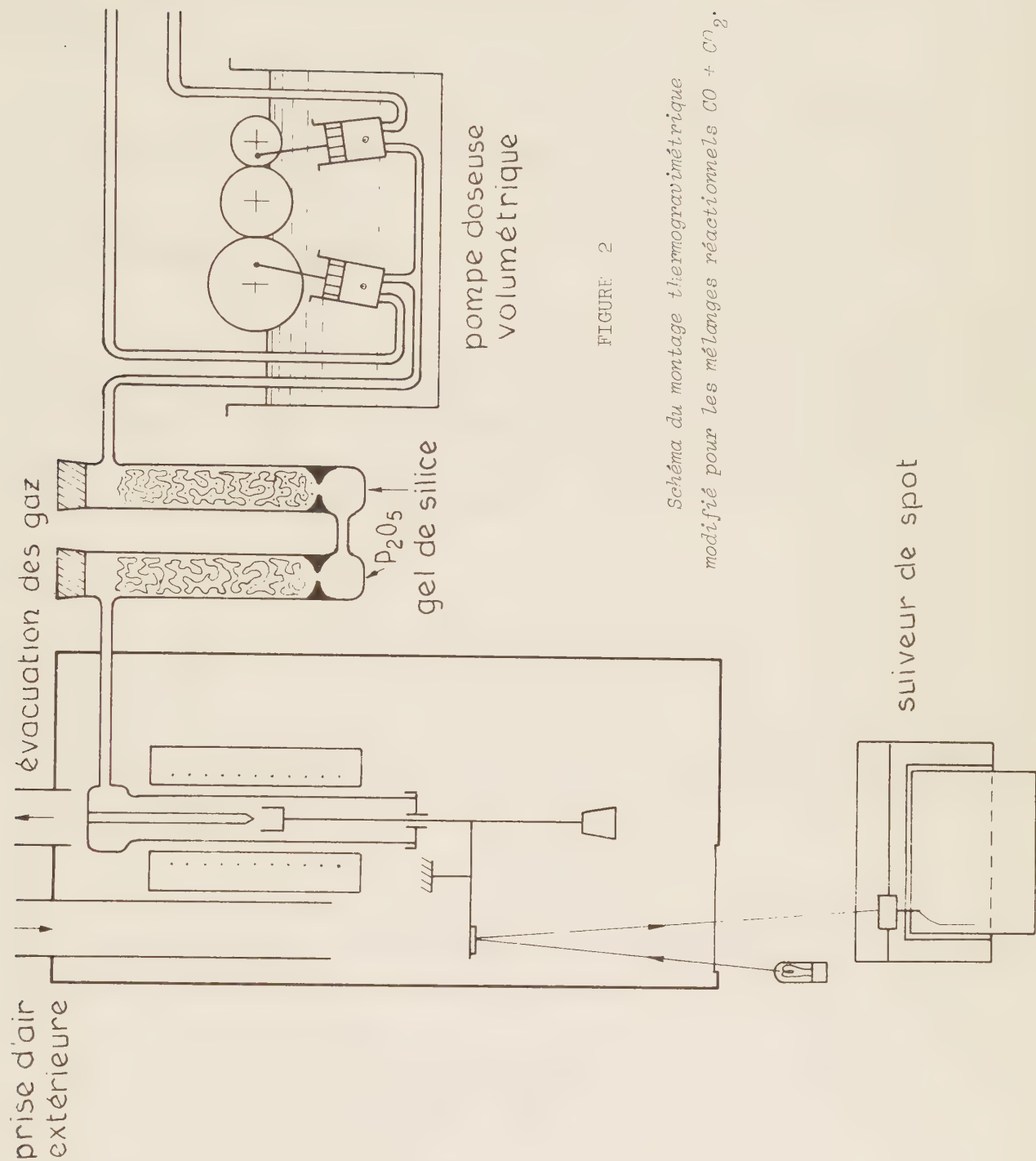


FIGURE 2

*Schéma du montage thermogravimétrique
modifié pour les mélanges réactionnels CO + CO₂.*

- La seconde partie horizontale est obtenue après stabilisation de la température de l'échantillon. Elle prouve que le dégazage est terminé et que l'échantillon est bien protégé de l'oxydation par le courant de gaz inerte.

- La troisième partie correspond à la gazéification proprement dite lorsque l'on substitue le dioxyde de carbone à l'azote.

4) PRESENTATION DES RESULTATS

De la courbe enregistrée donnant à chaque instant la masse de l'échantillon, on déduit facilement la vitesse de gazéification qui est représentée par la tangente à la courbe. Il est quelquefois intéressant de rapporter cette vitesse de gazéification à l'unité de masse présente. On définit alors la réactivité spécifique R :

$$R = - \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = - \frac{d}{dt} \left(\text{Log} \frac{m}{m_0} \right)$$

m_0 et m étant respectivement les masses de l'échantillon au temps initial et au temps t . R est donc donné, au signe près, par la pente de la tangente à la courbe $\text{Log} \frac{m}{m_0}$ vs t .

Il est logique de suivre l'évolution de la réactivité au cours de la gazéification de l'échantillon. Nous caractériserons celle-ci par l'usure u de l'échantillon définie par la relation :

$$u = \frac{m_0 - m}{m_0}$$

Nous étudierons les courbes de réactivité $R = f(u)$.

B - METHODE GAZOMETRIQUE

1) DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Pour étudier la gazéification par la vapeur d'eau nous avons utilisé l'appareil représenté sur la figure 3. Il est dérivé de celui décrit par MOUTACH et GUERIN (83) (84). Il comprend essentiellement trois parties :

- le tube laboratoire dans lequel est placé l'échantillon de coke à étudier ;
- les appareils d'analyse de gaz par absorption infrarouge ;
- les dispositifs de régulation des courants gazeux.

a) Tube laboratoire

Le tube laboratoire est en silice transparente. L'échantillon est supporté par un lit de grains de silice. Un thermocouple en chromel-alumel dont la soudure est placée dans la masse du coke permet de contrôler à tout instant la température. Le rodage supérieur est maintenu à une température élevée par un enroulement chauffant, pour éviter les condensations d'eau. Sa lubrification est assurée par du graphite en paillettes.

b) Analyseurs infrarouges

La composition du mélange gazeux à la sortie du tube laboratoire est suivie en continu à l'aide d'analyseurs infrarouges ONERA type 80 dont le principe a été décrit en détail par GUERIN (85). Ils permettent de doser simultanément le monoxyde et le dioxyde de carbone.

Dans le cas de l'hydroréactivité, la réaction de gazéification donne de l'hydrogène, du monoxyde et du dioxyde de carbone selon les réac-

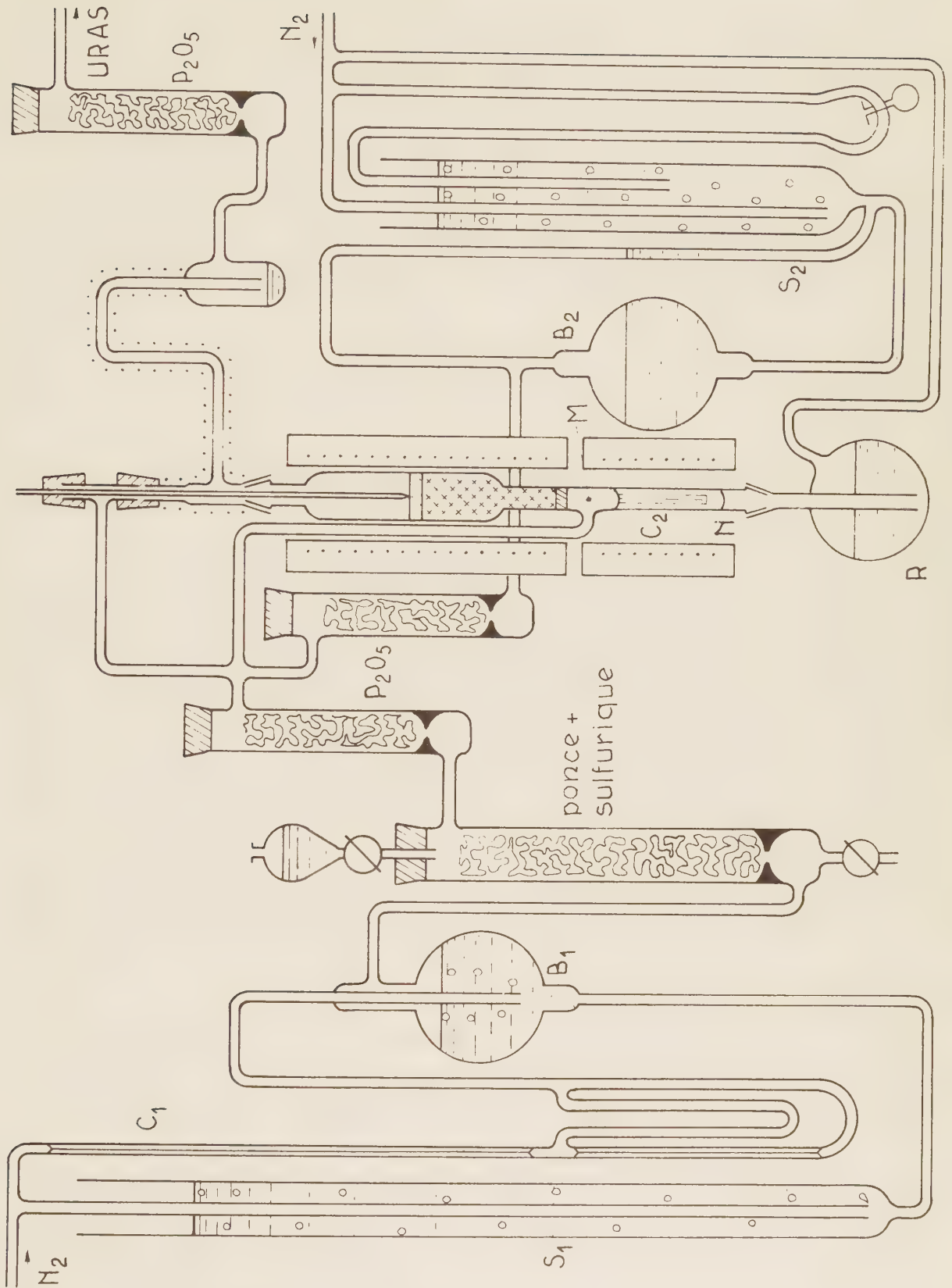


FIGURE 3 : Schéma du montage gazométrique.

tions globales :



L'analyse de CO et CO₂ dans le mélange produit suffit cependant car la teneur en hydrogène est liée aux teneurs des corps dosés par la relation :

$$\text{H}_2 \% = \text{CO} \% + 2 \text{CO}_2 \%$$

c) Dispositifs de régulation des débits gazeux

Le problème est ici de réaliser un débit constant de gaz dans un appareil où les pertes de charges varient par suite de modifications de différents facteurs (diminution de l'épaisseur du lit de combustible, changement de l'état des colonnes desséchantes). Pour compenser ces perturbations nous avons réalisé un dispositif dans lequel les variations de pertes de charges se répercutent sur la pression d'admission du gaz. Ce dispositif (Figure 3) comprend, un capillaire C₁, une soupape à eau S₁ et un ballon B₁ partiellement rempli d'eau et relié à la base de la soupape. Une augmentation de la pression du gaz à la sortie du ballon se traduit par l'augmentation correspondante de la hauteur d'eau dans la soupape. La différence de pression de part et d'autre du capillaire est donc ainsi maintenue constante.

Un dispositif similaire permet de régler le débit de vapeur d'eau. En exerçant une pression d'azote sur l'eau contenue dans le ballon réservoir R, celle-ci s'élève par le tube central et parvient dans une zone chauffée à une température déterminée où elle se vaporise à un certain niveau N. La vapeur d'eau traverse un capillaire C₂ et pénètre dans une chambre M où elle se mélange à l'azote arrivant par une tubulure latérale. La pression en aval du capillaire C₂, prise dans l'azote, règle la hauteur d'eau dans la soupape S₂ par l'intermédiaire du ballon B₂. La différence de pression de part et d'autre du capillaire C₂ est donc maintenue constante. On peut ainsi obtenir des débits d'eau réglables, constants dans le temps, même en cas de variation des pertes de charge.

2) MODIFICATION DU DISPOSITIF EMPLOYE

L'appareil décrit plus haut s'est révélé d'un emploi délicat en particulier lors de la récupération de l'échantillon. En effet il faut alors tamiser le mélange de charbon et de grains de silice pour les séparer. Ceci entraîne des manipulations supplémentaires qui peuvent être des causes d'erreurs. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un réacteur de même diamètre mais où l'échantillon repose sur un fritté en silice. Ceci nous a amené à transformer la disposition du système d'introduction de la vapeur d'eau sans en changer le principe.

L'appareil ainsi modifié est représenté sur la figure 4, sans les dispositifs d'alimentation en gaz qui sont les mêmes que ceux de la figure 3.

3) MODE OPERATOIRE

On pèse exactement une masse de coke (6 g environ) dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 1 mm. L'échantillon est placé dans le tube laboratoire où il constitue un lit d'environ 3 mm d'épaisseur. Il est chauffé sous courant d'azote jusqu'à la température de l'essai. Après stabilisation de la température, on ajoute au courant de gaz porteur de la vapeur d'eau ou un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène. A la sortie du réacteur l'eau qui n'a pas réagi est condensée dans un condenseur à eau glacée. Les gaz de réaction sont ensuite desséchés sur une colonne à P_2O_5 avant d'être envoyés vers les analyseurs de gaz. Lorsque l'usure désirée est atteinte, on arrête le débit de vapeur d'eau et on laisse refroidir le résidu de coke sous courant d'azote afin de pouvoir étudier ultérieurement sa texture.

4) EXPRESSION DES RESULTATS

Les analyseurs de gaz permettent de tracer en fonction du temps les courbes des teneurs en CO et CO_2 du gaz provenant de la réaction. Dans le cas général de la réaction de gazéification par l'eau en présence d'hydrogène, on peut calculer, à partir de ces données, la vitesse de réaction d'une part et l'usure de l'échantillon d'autre part.

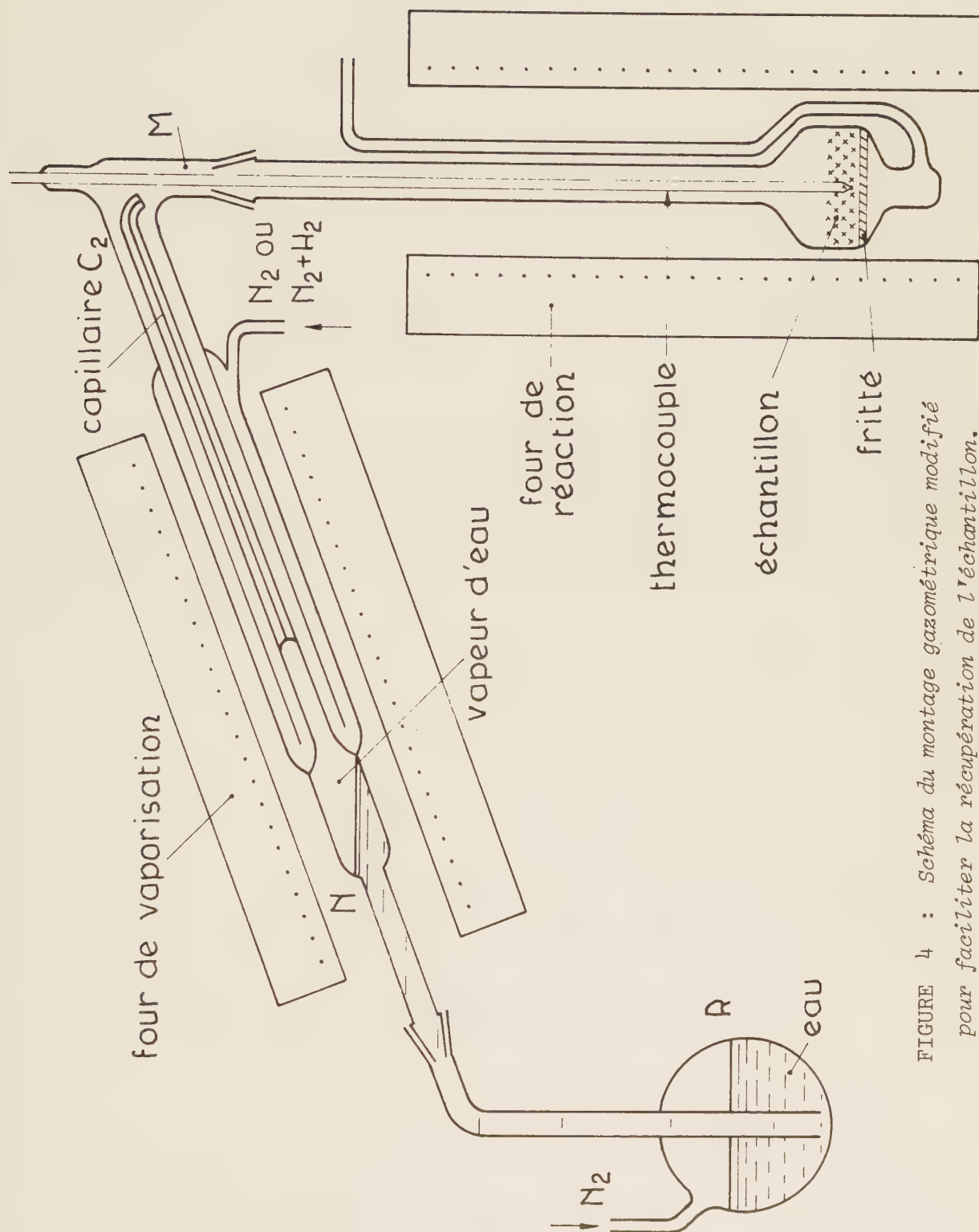


FIGURE 4 : Schéma du montage gazométrique modifié pour faciliter la récupération de l'échantillon.

Après réaction, les débits des gaz desséchés sont :

x moles de CO par seconde

y moles de CO₂ " "

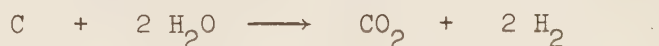
a moles d'hydrogène par seconde

b moles d'azote par seconde

Les fractions molaires respectives n_1 et n_2 de CO et de CO₂ dans les gaz sont donc :

$$n_1 = \frac{x}{x + y + a + b} \quad ; \quad n_2 = \frac{y}{x + y + a + b}$$

Ces valeurs sont directement déduites des indications des analyseurs. On connaît d'autre part b, le débit molaire d'azote porteur et a' le débit molaire d'hydrogène envoyé sur l'échantillon. A cet hydrogène introduit dans le mélange réactionnel vient s'ajouter celui produit par les réactions :



$$\text{on a donc :} \quad a = a' + x + 2 y$$

$$\text{D'où} \quad n_1 = \frac{x}{2 x + 3 y + a' + b} \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{y}{2 x + 3 y + a' + b}$$

Ce système de 2 équations à 2 inconnues x et y donne :

$$x = (a' + b) \frac{n_1}{1 - 2 n_1 - 3 n_2} \quad ; \quad y = (a' + b) \frac{n_2}{1 - 2 n_1 - 3 n_2}$$

La vitesse de gazéification de l'échantillon, exprimée en gramme de carbone gazéifié par seconde est donc :

$$v = 12 (x + y)$$

La masse de l'échantillon à l'instant t est donnée par la relation :

$$m = m_0 - \int_0^t v dt$$

m_0 étant la masse initiale.

L'usure se calcule facilement :

$$u = \frac{1}{m_0} \int_0^t v dt$$

La réactivité spécifique R sera définie comme précédemment :

$$R = - \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \frac{v}{m} = \frac{v}{m_0 - \int_0^t v dt}$$

II - ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE

La texture poreuse des échantillons à différents degrés d'usure est caractérisée par le volume poreux total, la surface BET développée ainsi que la répartition de l'aire de cette surface en fonction de la dimension moyenne des pores.

Toutes ces grandeurs peuvent être déterminées à partir des isothermes d'adsorption. Nous avons donc tracé pour des coques usés dans des conditions diverses les isothermes d'adsorption d'azote à -195°C .

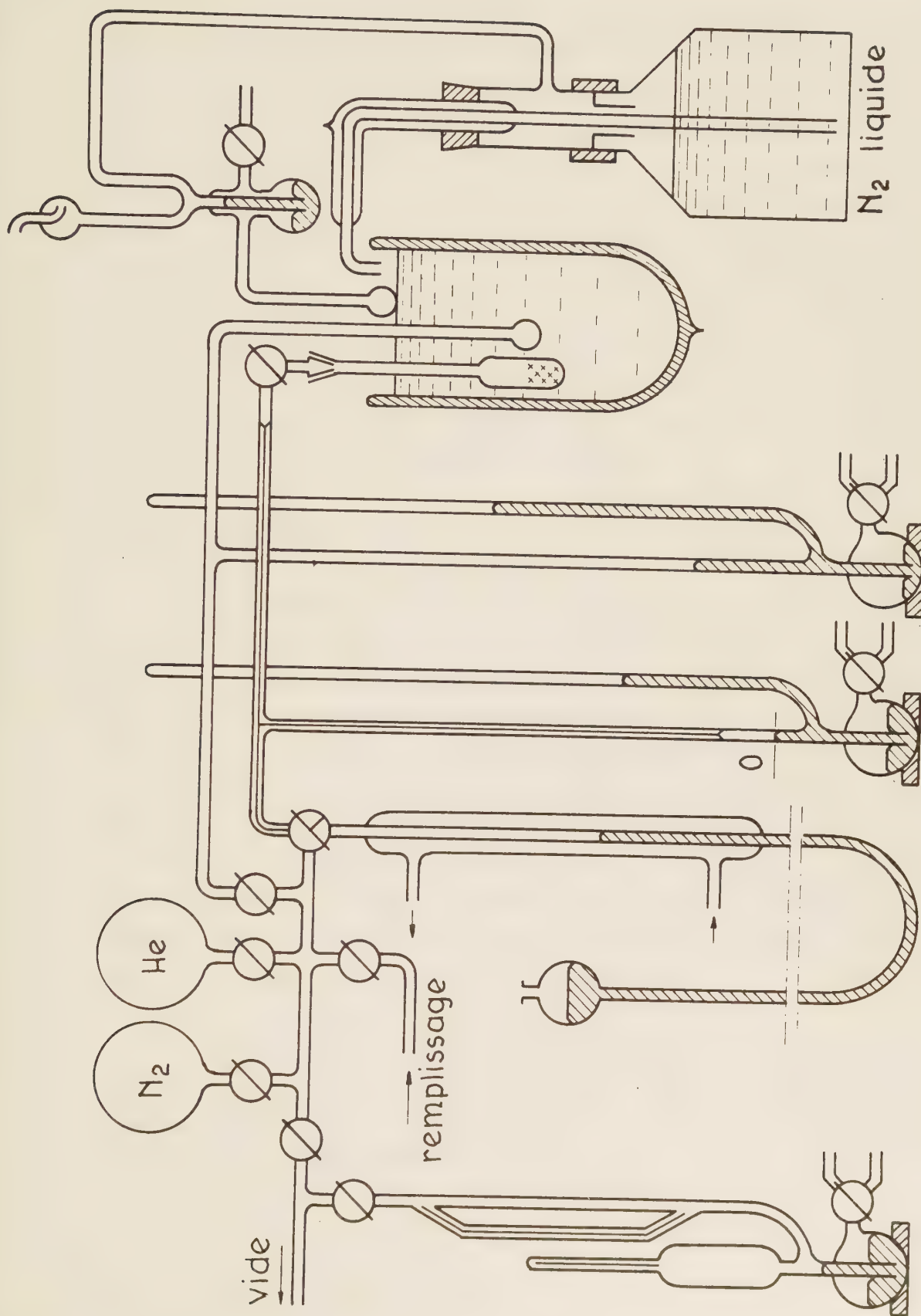


FIGURE 5 : Appareil d'adsorption.

1) APPAREIL UTILISE

L'appareil d'adsorption utilisé est représenté sur la figure 5. Il est suffisamment classique pour que nous ne nous attardions pas sur sa description. Pour certains de nos échantillons les équilibres étaient très longs à atteindre. Ceci nous a amené à prévoir un dispositif d'alimentation automatique en azote liquide qui permet de maintenir le niveau constant dans le Dewar. Ce dispositif est également représenté sur la figure 5. Il est composé d'un tube qui plonge dans la réserve d'azote liquide et d'une vanne à mercure dont l'ouverture et la fermeture sont commandées par la pression qui règne dans une boule remplie d'azote gazeux. Cette pression dépend de la température d'équilibre de la boule c'est-à-dire du niveau d'azote liquide. Lorsque le niveau affleure la boule, la pression est très basse et l'alimentation en azote liquide est coupée. Un tel dispositif permet de maintenir constant le niveau dans le Dewar à 2 mm près.

2) MODE OPERATOIRE

L'échantillon placé dans la cellule est dégazé à 450 °C sous un vide de 10^{-5} mm de mercure pendant 4 heures. Il est ensuite refroidi puis la cellule est alors plongée dans un bain d'azote liquide. On envoie à l'aide de la burette un certain volume d'azote qui s'adsorbe en partie sur l'échantillon. Le volume de gaz non adsorbé correspond au gaz qui occupe le volume mort de l'appareil sous la pression d'équilibre. Il est déterminé dans une expérience préalable où l'on remplace l'azote par de l'hélium, gaz non adsorbable dans les conditions de l'expérience. Un manomètre indique la pression d'adsorption. Un autre manomètre relié à une cellule remplie d'azote et plongeant dans le Dewar d'azote liquide indique la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de l'expérience.

On procède ainsi à l'addition successive d'incrément de volume jusqu'au moment où la pression d'adsorption atteint la pression de vapeur saturante. A ce moment on retire par petits incréments le gaz adsorbé ce qui permet de tracer également l'isotherme de désorption.

3) DETERMINATION DE LA SURFACE INTERNE A PARTIR DES DONNEES DE L'ADSORPTION

Nous ne nous étendrons pas sur le principe de la détermination qui a fait l'objet de nombreux articles et ouvrages auxquels nous renvoyons le lecteur (86 à 92). Signalons simplement que nous utilisons la transformée linéaire de l'équation BET qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{p}{v (p_0 - p)} = \frac{C - 1}{C v_m} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{C v_m}$$

où C désigne une constante dépendant de l'énergie d'adsorption.

On porte donc $\frac{p}{v (p_0 - p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$, on obtient alors

sensiblement une droite. De la pente α et de l'ordonnée à l'origine β , on déduit :

$$v_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

Sachant que 1 cm³ d'azote occupe une surface de 4,35 m², la surface S est donc :

$$S = 4,35 v_m$$

Certaines de nos isothermes ont la forme des isothermes du type I de la classification BET. Elles correspondent à des corps ultramicroporeux et peuvent facilement se représenter par une équation de LANGMUIR (93) :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{kp}{1 + kp}$$

Selon cet auteur, l'adsorption se limiterait alors à la monocouche. Il ne semble pas cependant que nous puissions retenir ici cette hypothèse. Elle conduit, en effet, pour l'aire de la surface interne, à des valeurs extrêmement grandes au point que tous les atomes de carbones seraient superficiels. Nous pensons d'ailleurs que pour ces échantillons la notion de surface interne perd toute signification et qu'il vaut mieux parler de volume poreux ou de capacité d'adsorption.

4) DETERMINATION DU VOLUME POREUX A PARTIR DES DONNEES DE L'ADSORPTION

Cette détermination est fondée sur le fait que lors de l'adsorption il se produit une condensation capillaire qui est régie par la loi de KELVIN :

$$\text{Log}_e \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \gamma V_M \cos \theta}{r RT}$$

où γ est la tension superficielle du liquide.

V_M le volume moléculaire pris à l'état liquide.

θ l'angle de raccordement du liquide avec la surface. Ici $\theta = 0$ puisque le liquide se raccorde sur une surface déjà couverte par des molécules adsorbées de même nature.

r le rayon de courbure du ménisque.

RT le produit de la constante des gaz parfaits par la température absolue.

Pour l'azote à -195°C l'équation donne pour le rayon de courbure du ménisque :

$$r = \frac{4,14}{\log_{10} (p_0/p)}$$

Ainsi lorsque la pression d'équilibre augmente jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante la porosité de l'échantillon se remplit d'azote condensé et simultanément il se forme à la surface des grains un film adsorbé de quelques molécules d'épaisseur. Cependant pour des grains de l'ordre du millimètre de diamètre la quantité adsorbée à la surface est extrêmement faible et peut être négligée. On a donc un moyen de connaître le volume total des pores. Cette méthode a en particulier été préconisée par RIES et ses collaborateurs (86).

La détermination de la quantité adsorbée à saturation présente parfois des difficultés lorsque l'isotherme est asymptotique à la droite $p/p_0 = 1$. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser la quantité restant

adsorbée lors de la désorption pour une pression $p/p_0 = 0,956$ et qui correspond au volume des pores dont le diamètre est inférieur à 500 Å. Nous avons choisi la désorption car lorsque l'on a atteint la saturation pour $p/p_0 = 1$ et que le solide a été correctement mouillé par un excès de liquide condensé on est sûr que les pores accessibles sont remplis. Lorsque l'on désorbe, seuls se videront ceux dont le rayon de KELVIN est plus grand que le rayon limite pour $p/p_0 = 0,956$.

Si donc on admet que la densité de la phase adsorbée est sensiblement celle du liquide, on en déduit facilement le volume poreux correspondant aux pores dont le diamètre est inférieur à 500 Å. On aura :

$$V_p = 1,547 \cdot 10^{-3} v$$

V_p étant le volume poreux correspondant au volume v du gaz adsorbé et mesuré dans les conditions normales. Le coefficient $1,547 \cdot 10^{-3}$ permet de passer du volume du gaz mesuré dans les conditions normales au volume correspondant du liquide à la température de -195°C .

5) DETERMINATION DE LA POROSITE DIFFERENTIELLE A PARTIR DE L'ISOTHERME DE DESORPTION

Les grandeurs précédemment définies : volume poreux total et surface interne caractérisent globalement l'échantillon. Il n'est toutefois pas équivalent du point de vue d'une réaction chimique que le volume poreux accessible communique avec l'extérieur par des pores de grandes dimensions ou par des pores étroits. Il est donc intéressant d'essayer de déterminer la répartition du volume poreux ou de la surface interne selon la dimension des pores qui y donnent accès. Les méthodes utilisées pour étudier cette répartition dans le domaine des micropores font appel aux résultats de l'adsorption. Lors de l'adsorption d'un gaz sur un corps poreux il se produit en plus de la formation d'un film multimoléculaire sur les parois des pores, une condensation capillaire régie par la loi de KELVIN. La méthode que nous avons utilisée est une adaptation de celle de MONTARNAL (95) (96) que nous exposerons tout d'abord et qui dérive elle-même de la méthode B.J.H. (97). Nous présenterons ensuite les modifications que nous avons apportées pour obtenir plus de précision dans la détermination des volumes poreux.

a) Méthode de MONTARNAL

Lorsque la pression relative p/p_0 est voisine de l'unité tous les pores sont remplis de liquide. Ils se vident progressivement pendant la désorption que l'on effectue par palier en retirant des volumes successifs de gaz. Le volume ΔV recueilli entre les pressions $p + \Delta p$ et p provient d'une part de l'élimination d'une partie du condensat capillaire (ΔV_k) et d'autre part de la diminution de l'épaisseur du film (ΔV_f). On a donc :

$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_f$$

ΔV_k correspond aux capillaires qui se vident entre les pressions $p + \Delta p$ et p , c'est-à-dire ceux dont le rayon de KELVIN est compris entre $r_k + \Delta r_k$ et r_k .

En assimilant les pores à des cylindres, on peut déduire de ΔV_k le volume ΔV_r de ces pores de rayon moyen $\bar{r}$. En effet ces derniers et leur capillaire interne sont des cylindres coaxiaux et l'on a :

$$\frac{\Delta V_r}{\Delta V_k} = \left(\frac{\bar{r}}{r_k} \right)^2$$

si $\bar{r}_k$ est le rayon de KELVIN moyen des capillaires désorbés entre $p + \Delta p$ et p ;

Si f est l'épaisseur du film on a :

$$\bar{r} = \bar{r}_k + f$$

Pour déterminer ΔV_r il faut connaître ΔV_k et donc ΔV_f c'est-à-dire la quantité qui provient de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés.

Pour un pore cylindrique de rayon $r_i > r + \Delta r$ et de longueur l_i , cette quantité lors d'un pas de désorption correspond à :

$$(\Delta V_f)_i = \pi l_i \left\{ (r_i - f)^2 - (r_i - f - \Delta f)^2 \right\}$$

$$(\Delta V_f)_i \approx 2\pi l_i \Delta f (r_i - f)$$

$$\begin{aligned} (\Delta V_f)_i &= \Delta f \left(2\pi r_i l_i - 2\pi f l_i \right) \\ &= \Delta f \left(S_i - f \frac{S_i}{r_i} \right) \end{aligned}$$

S_i étant la surface interne du pore.

Pour l'ensemble des pores déjà vidés de leur condensat capillaire on a, pour ce pas de désorption :

$$\Delta V_f = \Delta f \left(\sum S_i - f \sum \frac{S_i}{r_i} \right)$$

Si on désigne par S_r la surface interne des pores dont le rayon moyen est $\bar{r}$ correspondant au nième pas de désorption, V_f est aussi égal à :

$$(\Delta V_f)_n = \Delta f \left(\sum_1^n \Delta S_r - f \sum_1^n \frac{\Delta S_r}{\bar{r}} \right)$$

avec
$$\Delta S_r = \frac{2 \Delta V_r}{\bar{r}}$$

Pour le premier pas de désorption lorsqu'aucun pore n'est encore vidé on peut prendre $\Delta V_f = 0$. Il est ainsi possible de calculer de proche en proche ΔV_r et ΔS_r ainsi que les quantités $\sum \Delta V_r = V_r$ et $\sum \Delta S_r = S_r$ qui correspondent respectivement au volume et à la surface interne des pores dont le rayon est plus grand qu'une valeur de r déterminée.

b) Méthode modifiée

Les méthodes de B.J.H. et de MONTARNAL que nous venons de décrire, présentent l'inconvénient d'un manque de précision dû au fait que le volume adsorbé à saturation est très souvent assez mal déterminé. Afin de nous rendre compte de l'erreur que l'on commet ainsi, nous avons calculé par la méthode de MONTARNAL les valeurs de volume poreux que donneraient deux valeurs nettement différentes du volume à saturation : 6,30 cm³/g (cas A) et 8,30 cm³/g (cas B).

L'imprécision sur les valeurs des volumes poreux ainsi calculées (V_r du tableau VII) est assez grande. On remarque cependant que le volume poreux compris entre deux rayons différents reste pratiquement le même. C'est pourquoi nous proposons de déterminer le volume des pores en utilisant à la fois, la méthode de RIES qui fournit une estimation correcte du volume poreux total et la méthode de MONTARNAL qui permet une bonne détermination du volume compris entre deux rayons donnés.

T A B L E A U VII

r_L (Å)	V_r mm ³		V'_r mm ³	
	A	B	A	B
1970	21,3	53,2	79,4	78,9
1020	33,2	65,1	67,4	67,0
695	35,9	67,8	64,7	64,4
530	38,2	69,9	62,5	62,2
430	40,3	72,0	60,4	60,2
350	42,2	73,8	58,4	58,3
270	46,1	77,6	54,6	54,6
200	50,5	81,9	50,1	50,3
160	52,9	84,1	47,8	48,0
110	57,8	89,0	42,9	43,2
70	70,1	101,2	30,5	30,9
50	81,0	112,0	19,7	20,1
30	85,4	116,4	15,3	15,7

V_r volume des pores de rayon supérieur à r_L (calculé selon MONTARNAL)

V'_r volume des pores de rayon inférieur à r_L (calculé par notre méthode)

Le calcul a été effectué à partir d'un volume à saturation de 6,30 cm³/g(A) ou de 8,30 cm³/g(B).

Nous calculons donc, d'une part par la méthode de RIES le volume V_p des pores dont le rayon est inférieur à 250 Å et d'autre part, par la méthode de MONTARNAL les volumes V_r des pores dont le rayon est supérieur à un certain rayon limite r_L (qui dépend de la pression). De la valeur particulière V_{250} correspondant à $r_L = 250$ Å, nous déduisons la valeur V'_r du volume poreux inférieur à un certain rayon limite r_L :

$$V'_r = V_p - (V_r - V_{250})$$

Soit
$$V'_r = V_p + V_{250} - V_r$$

Ces calculs ont été faits sur IBM 1800. Les résultats pour un échantillon donné ont été portés dans le tableau VII. La concordance des valeurs de V'_r obtenues par notre méthode est bonne même si le volume adsorbé à saturation est déterminé avec peu de précision.

La méthode que nous préconisons offre, en outre, l'avantage de pouvoir estimer correctement le volume des petits pores même s'ils sont inaccessibles par la méthode de MONTARNAL.

C H A P I T R E I V

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ETUDE PRELIMINAIRE DE L'ACTIVATION DES CARBONES PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

1) INTRODUCTION

Il ressort des travaux exposés précédemment que des différences notables sont observées entre les activations des carbones par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Il est cependant difficile de les interpréter car les résultats ne sont pas toujours comparables entre eux, ayant été obtenus sur des échantillons différents, souvent mal définis, dans des réacteurs différents et avec des pressions partielles et des débits de réactif également différents. Pour effectuer cette comparaison, il eût été souhaitable de travailler sur les mêmes échantillons dans le même réacteur et dans les mêmes conditions de pressions partielles et de débit.

Peu d'essais dans ce sens ont été effectués. Toutefois BASTICK, MOUTACH et GUERIN (98) (99) ont utilisé les mêmes échantillons qu'ils ont gazéifiés par du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Malheureusement les appareils utilisés étaient différents ainsi que les pressions partielles et les débits.

Nous allons examiner les résultats auxquels ils étaient arrivés et nous reprendrons les expériences sur leurs échantillons mais en effectuant la gazéification avec les deux réactifs dans les mêmes conditions.

2) LES RESULTATS DE BASTICK, MOUTACH et GUERIN

Les travaux de ces auteurs ont fait l'objet d'un certain nombre de publications (10 d) (18) (83) (84) (98) à (103). Nous résumerons ici les résultats expérimentaux essentiels.

La gazéification des coques utilisés se fait avec une vitesse qui varie d'un échantillon à l'autre, ainsi qu'avec le degré d'usure (figures 6 et 7). L'examen de ces figures laisserait à penser que pour ces coques les réactivités vis à vis des deux réactifs sont voisines. Cette apparence tient aux différences de conditions opératoires des essais : la pression partielle de la vapeur d'eau n'est que de 0,31 atmosphère alors que celle du dioxyde de carbone est de 1 atmosphère.

On constate, par ailleurs, que pour ces coques les réactivités vis à vis des deux réactifs se classent dans le même ordre. En ce qui concerne les surfaces développées, leurs variations avec l'usure de l'échantillon sont importantes (figures 8 et 9). Les aires des surfaces obtenues dans la gazéification par l'eau sont plus grandes que celles développées par le dioxyde de carbone.

Lorsque la température de réaction diminue, la surface développée augmente ainsi que le montrent pour le coke T la figure 10 (H_2O) et le tableau VII (CO_2).

TABLEAU VII

Surfaces développées sur le coke T usé à 24 % par CO_2

Température	Surface B.E.T.
800°	72 m ² /g
1000°	40 "
1050°	31 "

En résumé on note une grande différence entre les surfaces développées par H_2O et par CO_2 . Pour les deux réactifs, la surface est d'autant plus importante que la gazéification a lieu à plus basse température. Les vitesses de réaction dans les conditions opératoires utilisées par les auteurs, sont sensiblement du même ordre de grandeur. Cependant compte tenu des différences de pressions partielles, il semble que dans des condi-

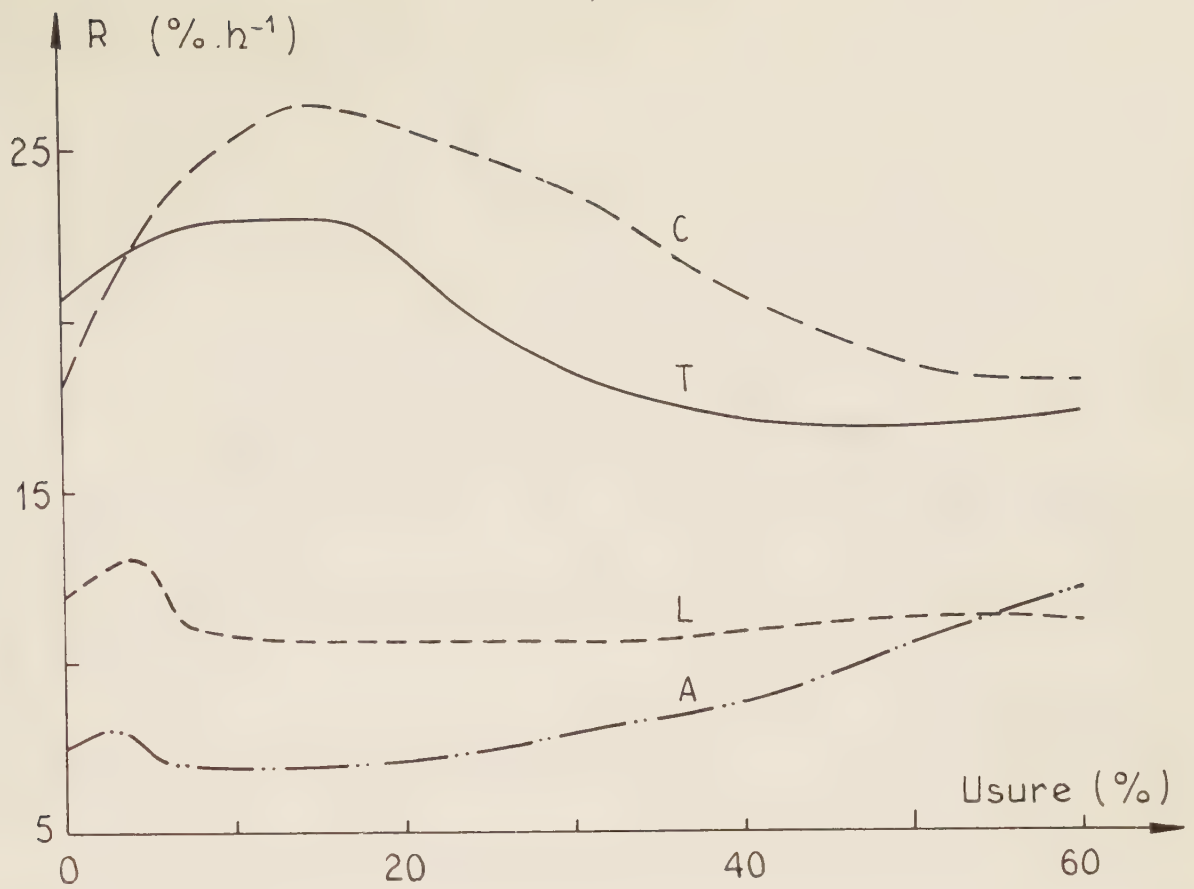


FIGURE 6 : Réactivité à $1000^{\circ}C$ des 4 coques métallurgiques vis-à-vis de CO_2 .

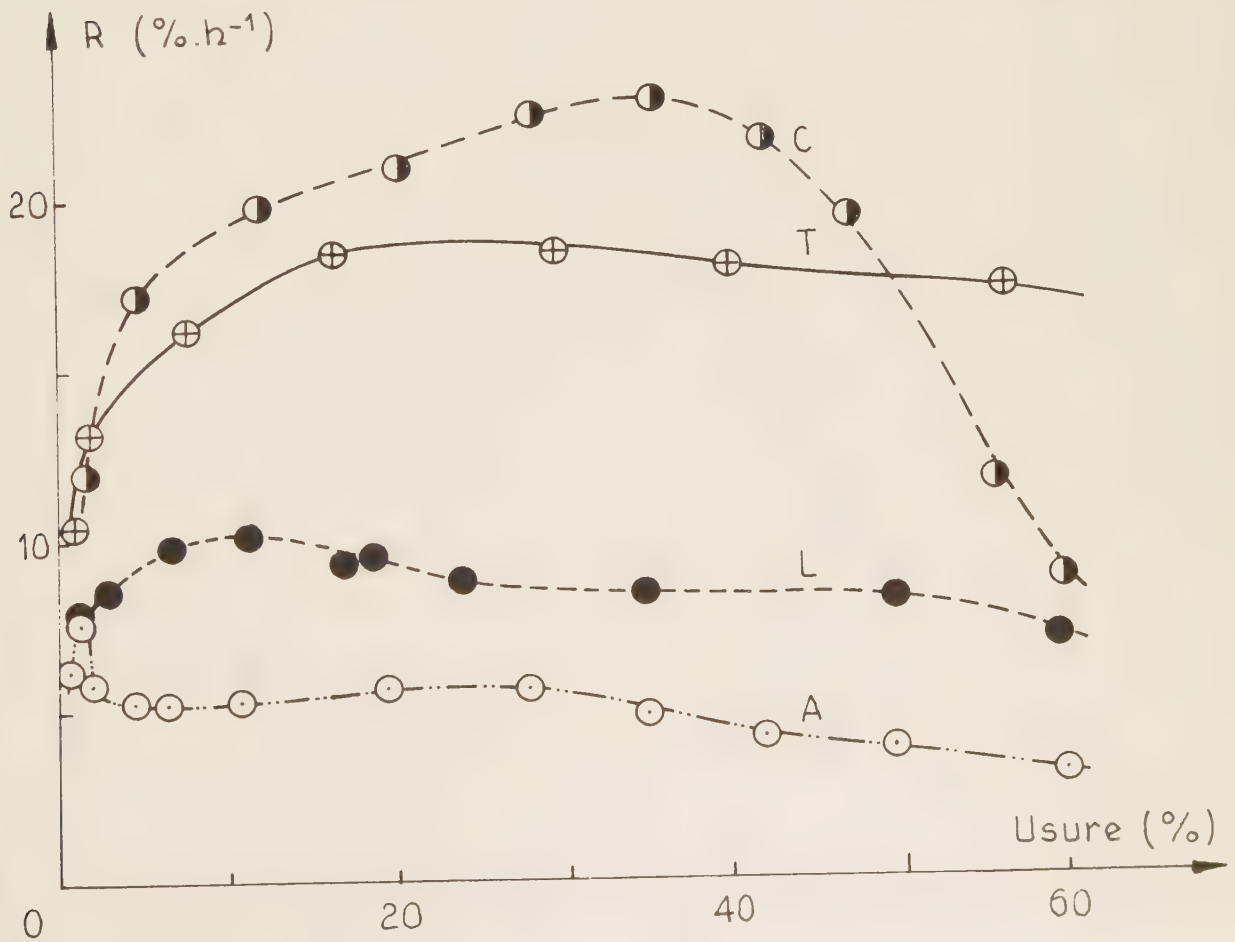


FIGURE 7 : Réactivité à $1000^{\circ}C$ des 4 coques métallurgiques vis-à-vis de H_2 .

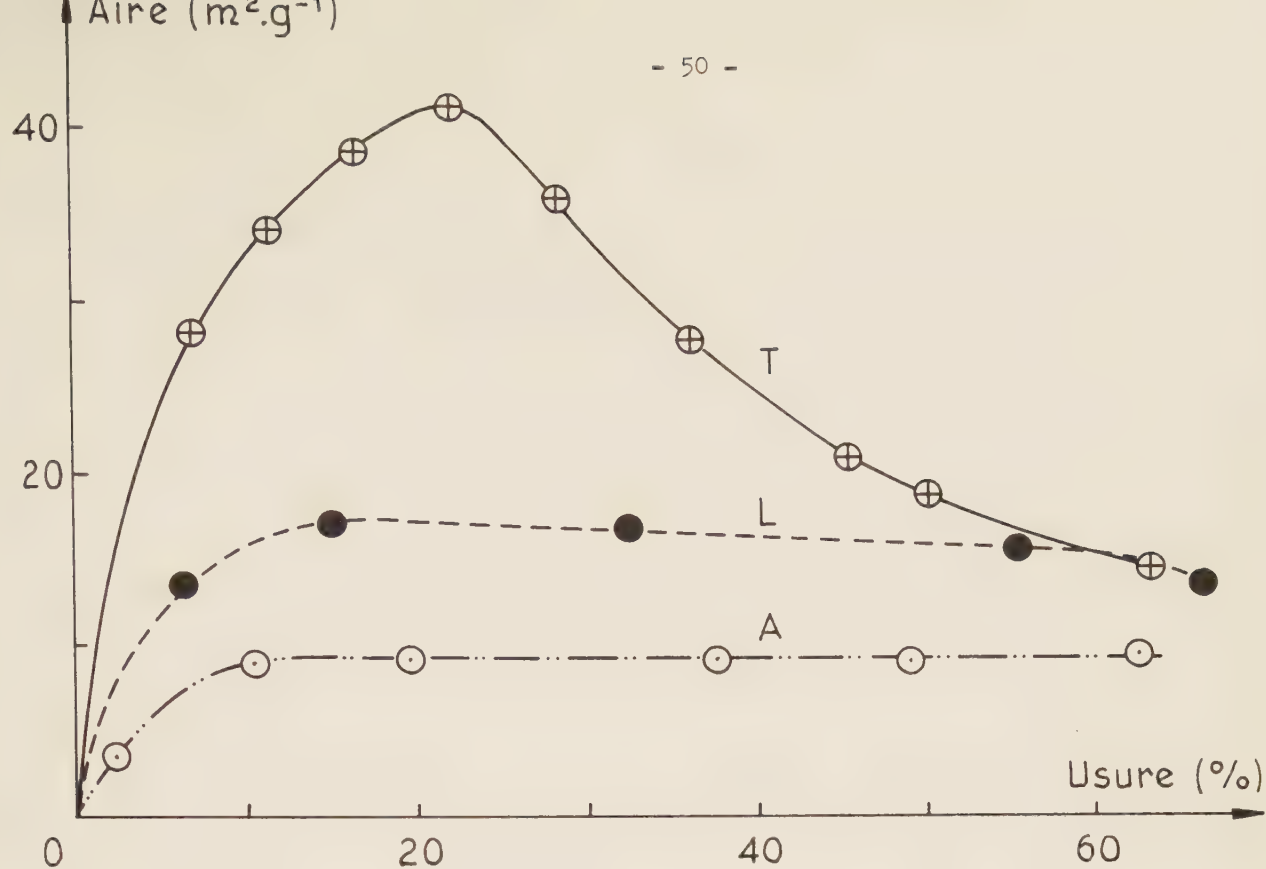


FIGURE 8 : Surfaces développées par CO₂ à 1000 °C.

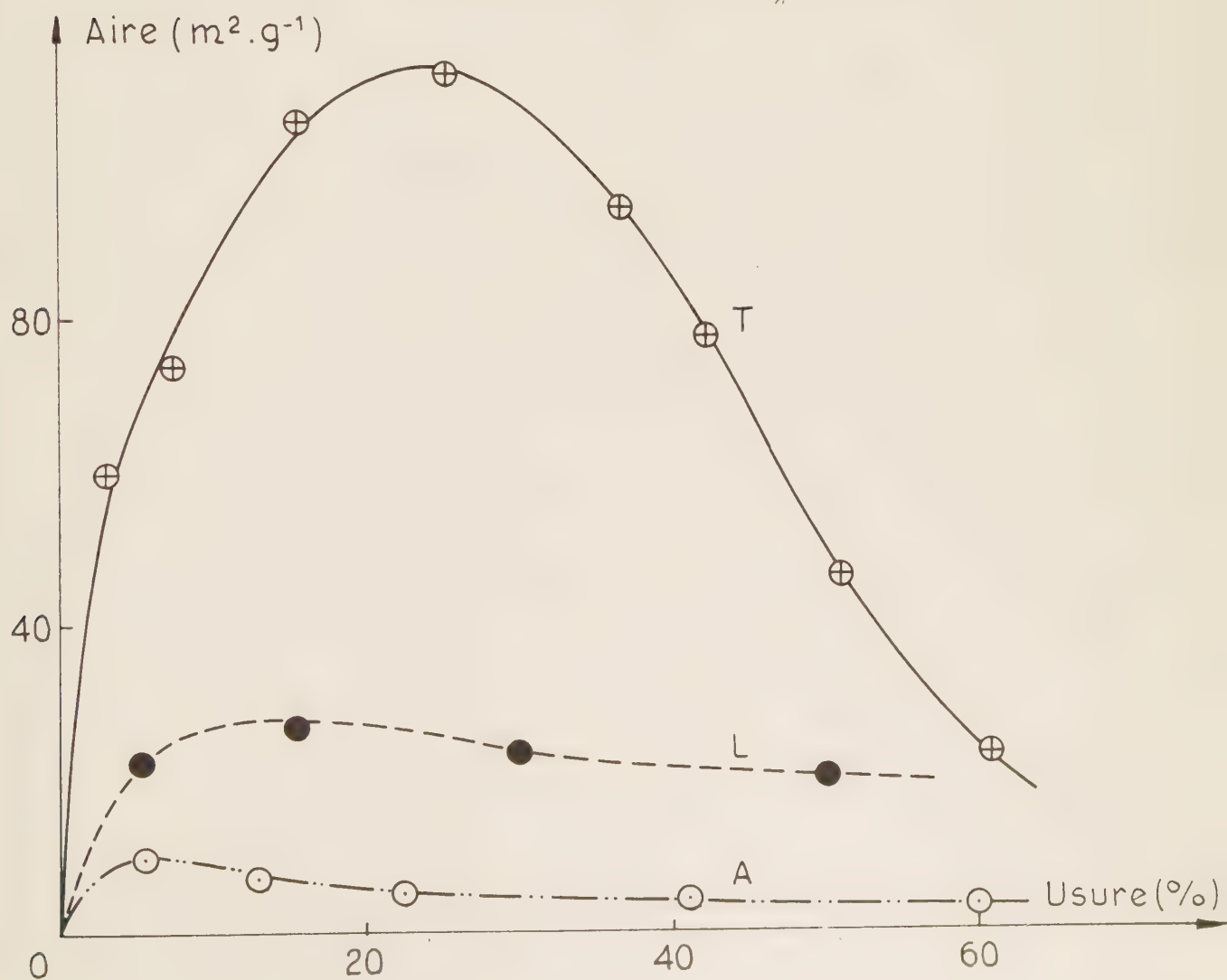


FIGURE 9 : Surfaces développées par H₂O à 1000 °C.

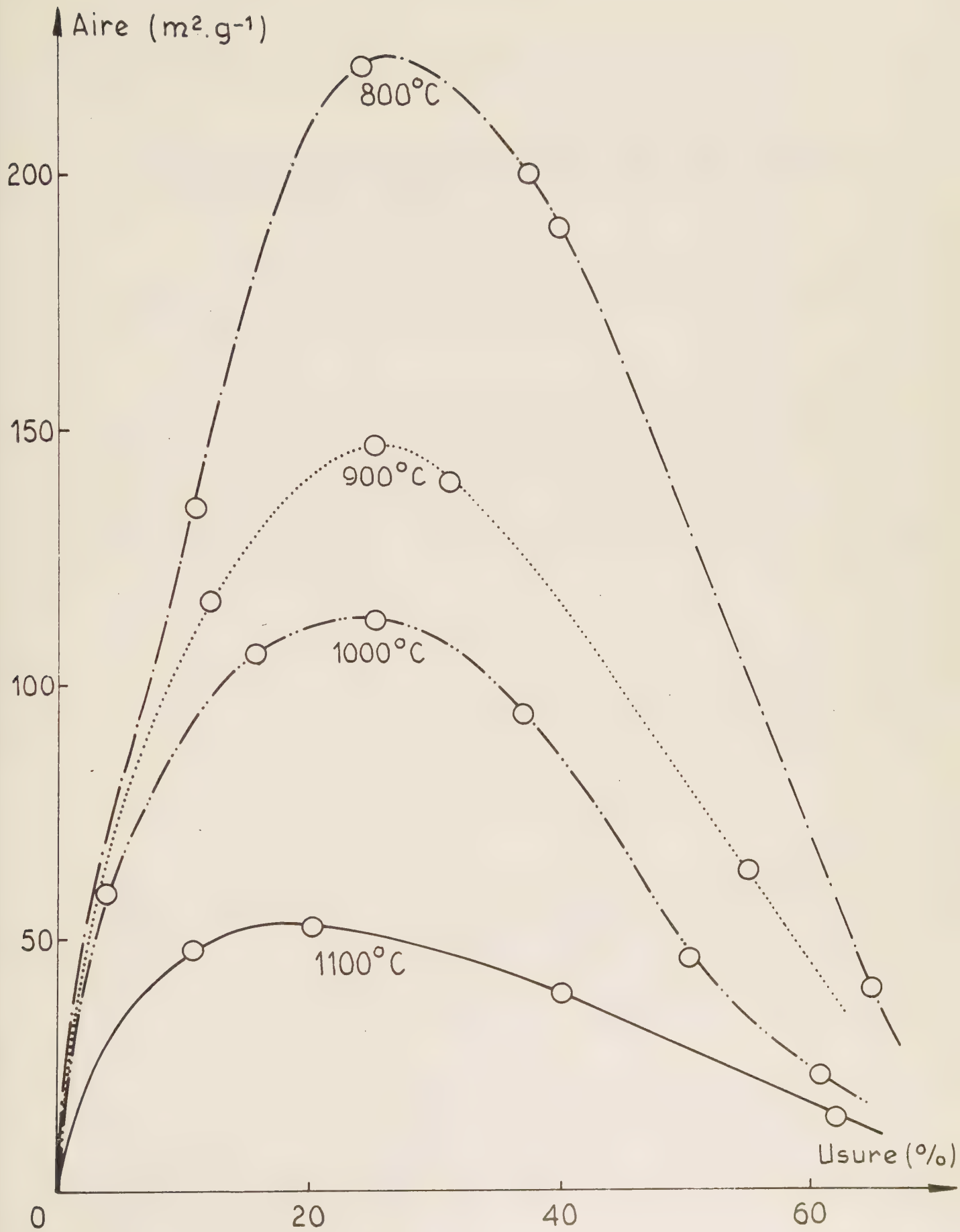


FIGURE 10 : Variation avec la température de la surface du coke T gazéifié par H_2O .

tions identiques on doit s'attendre à ce que la vitesse de réaction avec l'eau soit la plus grande.

3) GAZEIFICATION DES COKES DANS DES CONDITIONS IDENTIQUES PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE

Pour lever cette ambiguïté, nous avons donc entrepris la gazéification, dans les mêmes conditions opératoires pour les deux réactifs, des cokes utilisés par BASTICK, MOUTACH et GUERIN.

Nous avons effectué cette gazéification dans l'appareil représenté sur la figure 3. La pression partielle du réactif utilisé a été choisie de telle façon que l'on puisse contrôler à tout moment la teneur en dioxyde de carbone à l'aide des analyseurs infrarouges dont nous disposons et dont l'échelle s'étend de 0 à 15 % de CO_2 . Ceci nous a conduit à opérer avec une teneur en réactif de 14 % dans l'azote porteur. Nos conditions opératoires sont donc les suivantes :

- débit d'azote porteur 10 l/h
- débit de CO_2 (pour la réaction avec CO_2) 1630 cm^3/h
- débit d'eau (pour la réaction avec H_2O) 1,30 g/h

a) Comparaison des surfaces développées

Pour le coke T, la figure 11 montre que les changements de conditions opératoires, en particulier des pressions partielles de réactif, du débit gazeux ainsi que de la géométrie du réacteur, n'ont pas apporté de variations importantes dans l'évolution de la surface BET avec l'usure de l'échantillon. Les différences observées entre les surfaces développées par l'eau et le dioxyde de carbone subsistent.

Pour les autres échantillons où notre étude préliminaire a été moins systématique, les résultats des quelques sondages que nous avons effectués confirment que les surfaces développées par un réactif déterminé à une température donnée sont assez peu affectées par les variations des conditions opératoires.

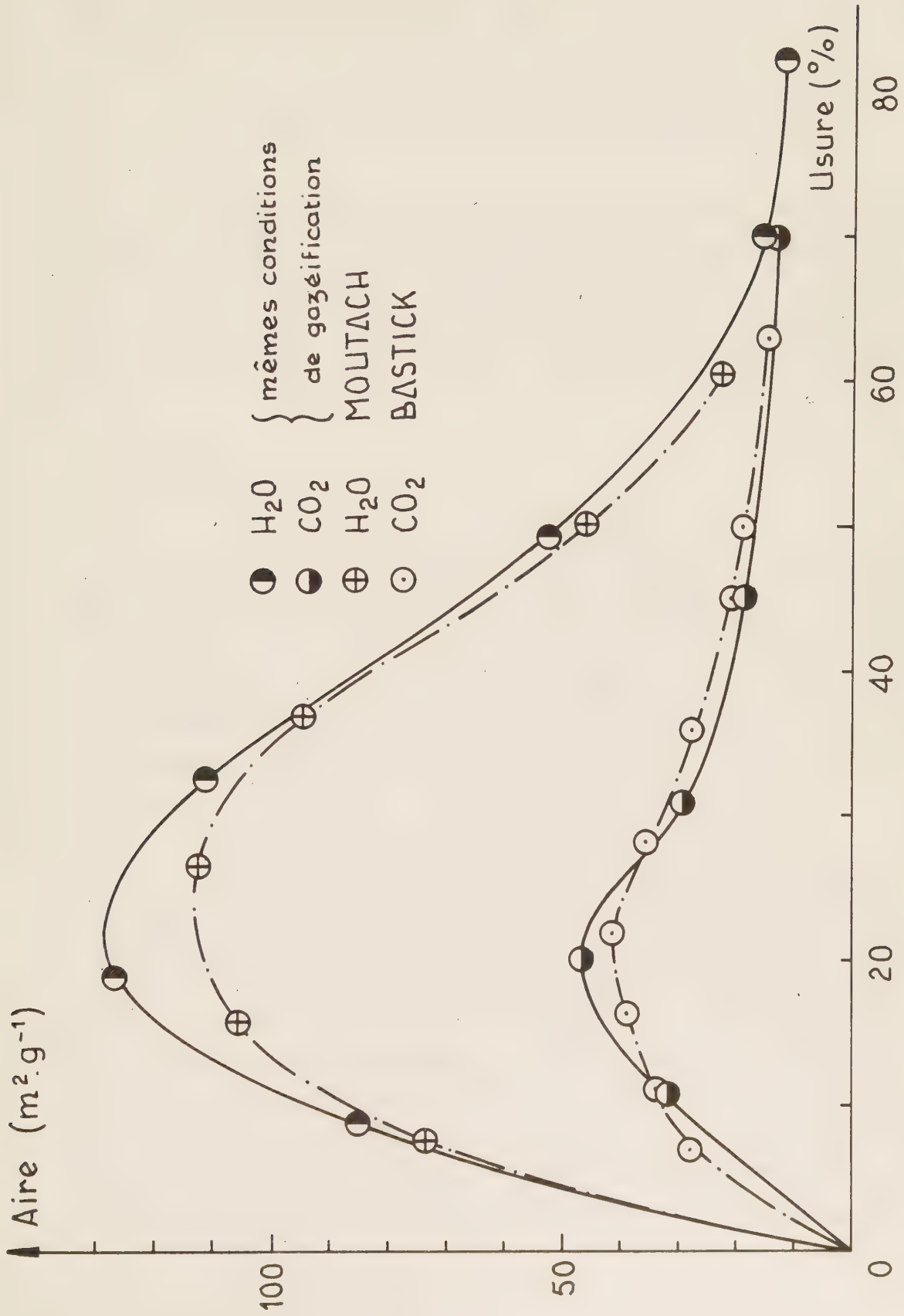


FIGURE 11 : Surfaces développées à 1000 °C sur le coke T par l'eau et CO₂ dans les mêmes conditions opératoires.

Ceci montre qu'une étude systématique du développement de la texture fournira des résultats sensiblement identiques quel que soit l'appareil utilisé.

b) Comparaison des vitesses de gazéification

Les vitesses sont, par contre, profondément affectées par les variations de conditions opératoires (figures 12 et 13). Ces résultats confirment que les vitesses de réaction sont plus grandes avec H_2O qu'avec CO_2 . Les formes des courbes sont quelquefois modifiées de manière assez sensible mais les réactivités des cokes se classent cependant, pratiquement dans le même ordre.

4) CONCLUSIONS

Cette étude préliminaire a donc montré que l'on ne peut pas attribuer aux différences de conditions opératoires les différences observées dans le développement de la texture poreuse des cokes par la vapeur d'eau d'une part et le dioxyde de carbone d'autre part. On constate que la vapeur d'eau est le réactif qui réagit le plus rapidement et qui attaque aussi le plus profondément. Ces résultats ne peuvent pas s'interpréter de manière satisfaisante en faisant uniquement appel à la limitation du transfert des réactifs par la diffusion.

En effet pour une même surface développée correspondant à une même pénétration des réactifs, les vitesses de réaction seraient dans le rapport des coefficients de diffusion de ces réactifs soit sensiblement 1,42 en régime de POISEUILLE et 1,56 en régime de KNUDSEN. Expérimentalement, (voir figure 14) le rapport des vitesses de réaction observé pour les faibles usures, est beaucoup plus grand que les valeurs ci-dessus lorsque les surfaces développées par les deux réactifs sont du même ordre de grandeur (cas des cokes A et C). Lorsque ce rapport est voisin du rapport des coefficients de diffusion, la surface développée par l'eau est alors beaucoup plus grande ce qui traduit une attaque plus profonde par l'eau (cas des cokes L et T).

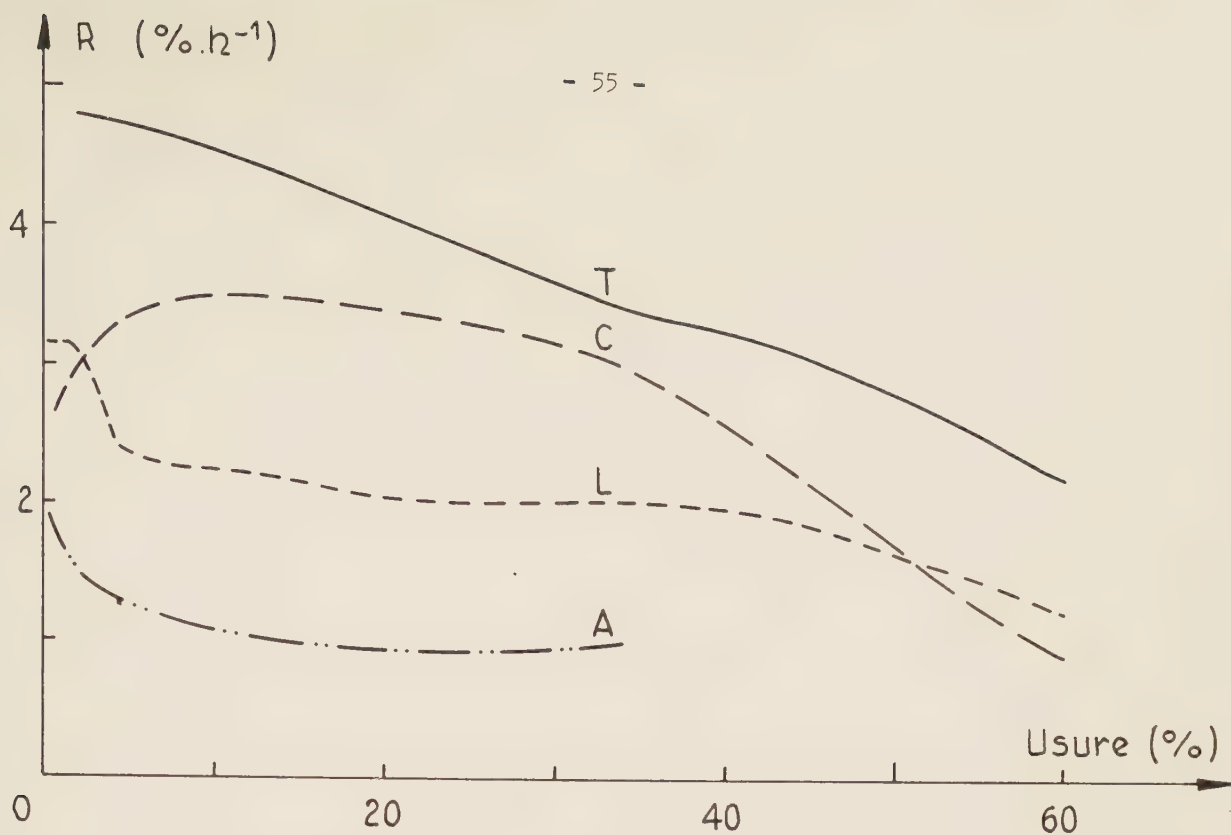


FIGURE 12 : Réactivité vis-à-vis de CO_2 des 4 coques métallurgiques dans les conditions de l'essai-type.

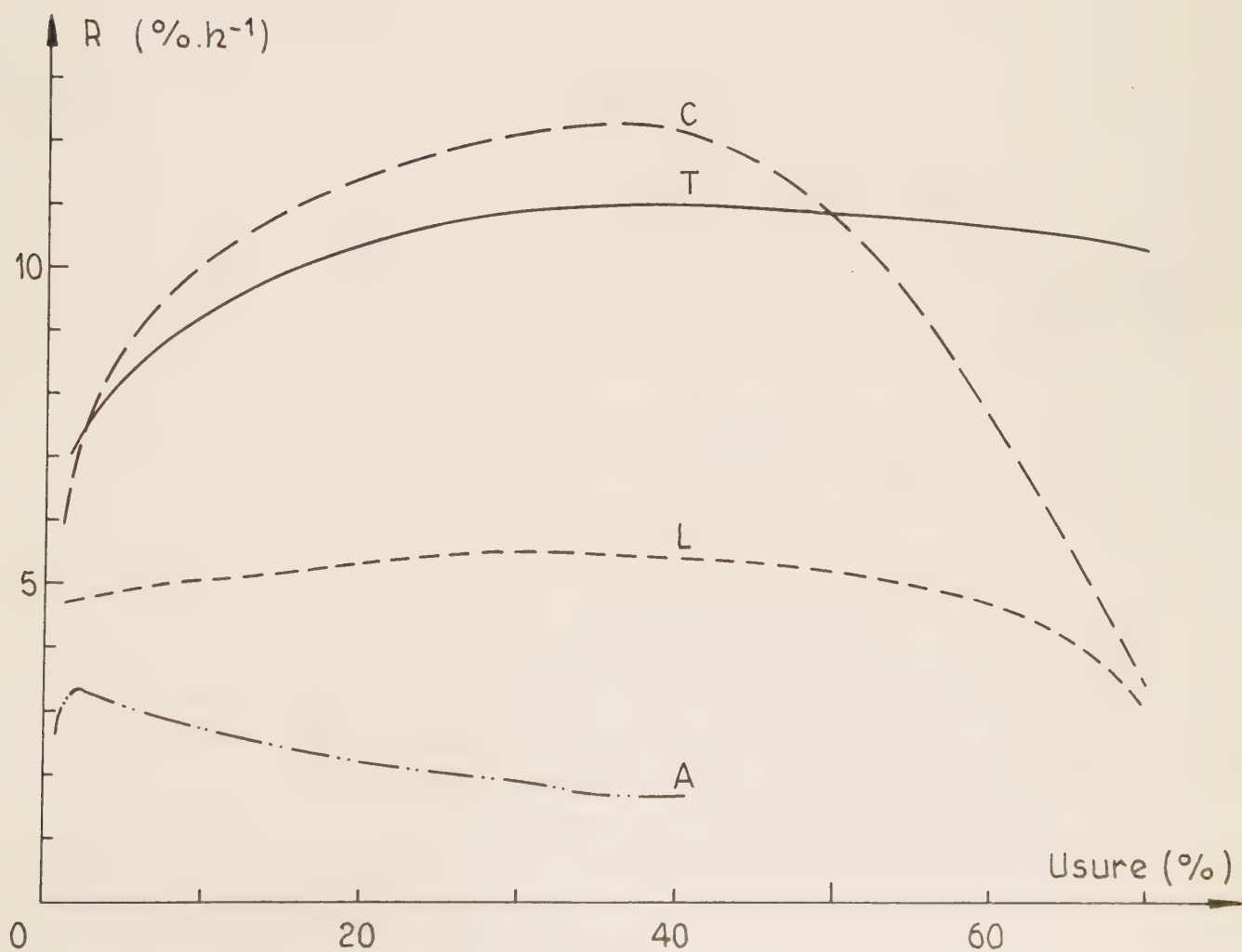


FIGURE 13 : Réactivité vis-à-vis de H_2O des 4 coques métallurgiques dans les conditions de l'essai-type.

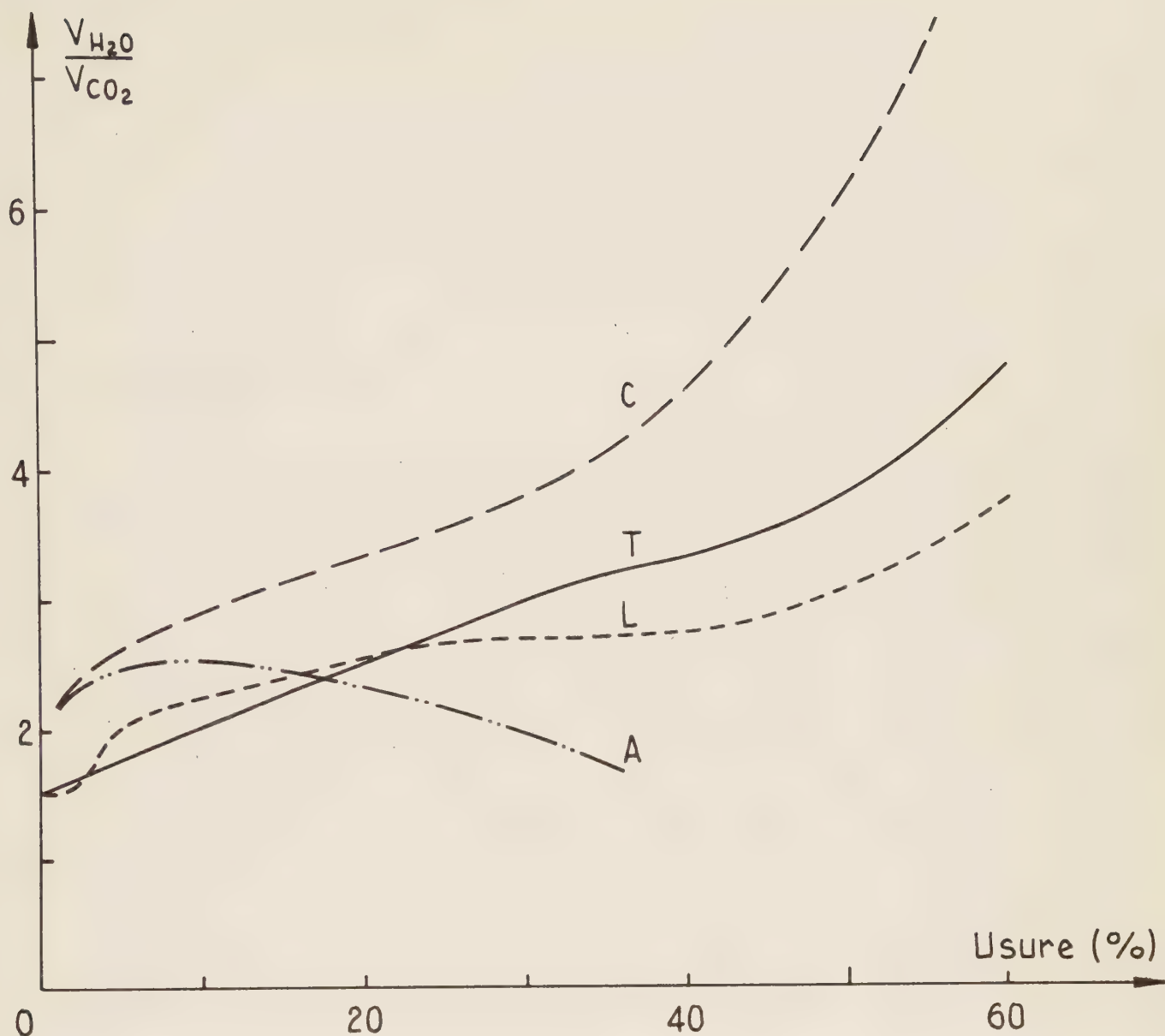


FIGURE 14 : Rapport des vitesses de gazéification par H_2O et CO_2 .

On peut donc en conclure que la profondeur de l'attaque n'est pas uniquement réglée par la diffusion des réactifs et qu'il intervient d'autres facteurs. L'action inhibitrice des produits formés a certainement un rôle important. L'ouverture de la porosité fermée peut également intervenir et expliquer certains résultats observés. Avant donc d'entreprendre l'étude du rôle des produits inhibiteurs, il nous a semblé plus judicieux d'examiner tout d'abord l'influence de l'ouverture de la porosité fermée.

C H A P I T R E V

-:-:-:-:-:-:-:-:-

ROLE DE L'OUVERTURE DE LA POROSITE FERMEE DANS L'ACTIVATION DES CARBONES

-:-:-:-:-:-:-:-:-

1) INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre I que l'ouverture de la porosité fermée joue surtout un rôle important lors de la gazéification des carbones durs. C'est pourquoi nous avons choisi les échantillons de coke de saccharose CS-1 et CS-2 qui présentaient une porosité fermée importante et devaient donc donner des résultats nets. La gazéification par CO_2 de ces deux échantillons nous a donné dans les mêmes conditions opératoires des courbes de réactivité pratiquement superposables (l'écart entre les courbes ne dépasse pas 2 %). Les isothermes d'adsorption d'azote sur deux échantillons d'usures très voisines se correspondent sensiblement. Ainsi pour un rapport p/p_0 de 0,75 on trouve $235 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ d'azote adsorbé sur l'échantillon CS-1 gazéifié par CO_2 à 1000°C jusqu'à 35 % d'usure et $248 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon CS-2 utilisé dans les mêmes conditions jusqu'à 37,4 %. Dans d'autres conditions de température les courbes de réactivité sont également semblables c'est pourquoi nous n'avons effectué la suite de cette étude que sur l'échantillon CS-1.

2) LES RESULTATS OBTENUS SUR LE COKE DE SACCHAROSE CS-1

Nous donnons sur la figure 15 les isothermes d'adsorption d'azote sur l'échantillon CS-1 gazéifié à différents stades par CO_2 à 1000°C . On remarque tout d'abord que toutes les isothermes sont du type I de la classification BET même lorsque l'usure est grande. Cela indique la présence d'une microporosité extrêmement fine qui doit provenir de l'ouverture de la porosité fermée. Les pores ainsi ouverts s'élargissent peu à peu ainsi que le montre l'augmentation de l'adsorption vers les hautes pressions. Cependant la quantité adsorbée sous très basses pressions est également très importante ce qui prouve que les pores très fins subsistent en grand nombre même à 80 % d'usure.

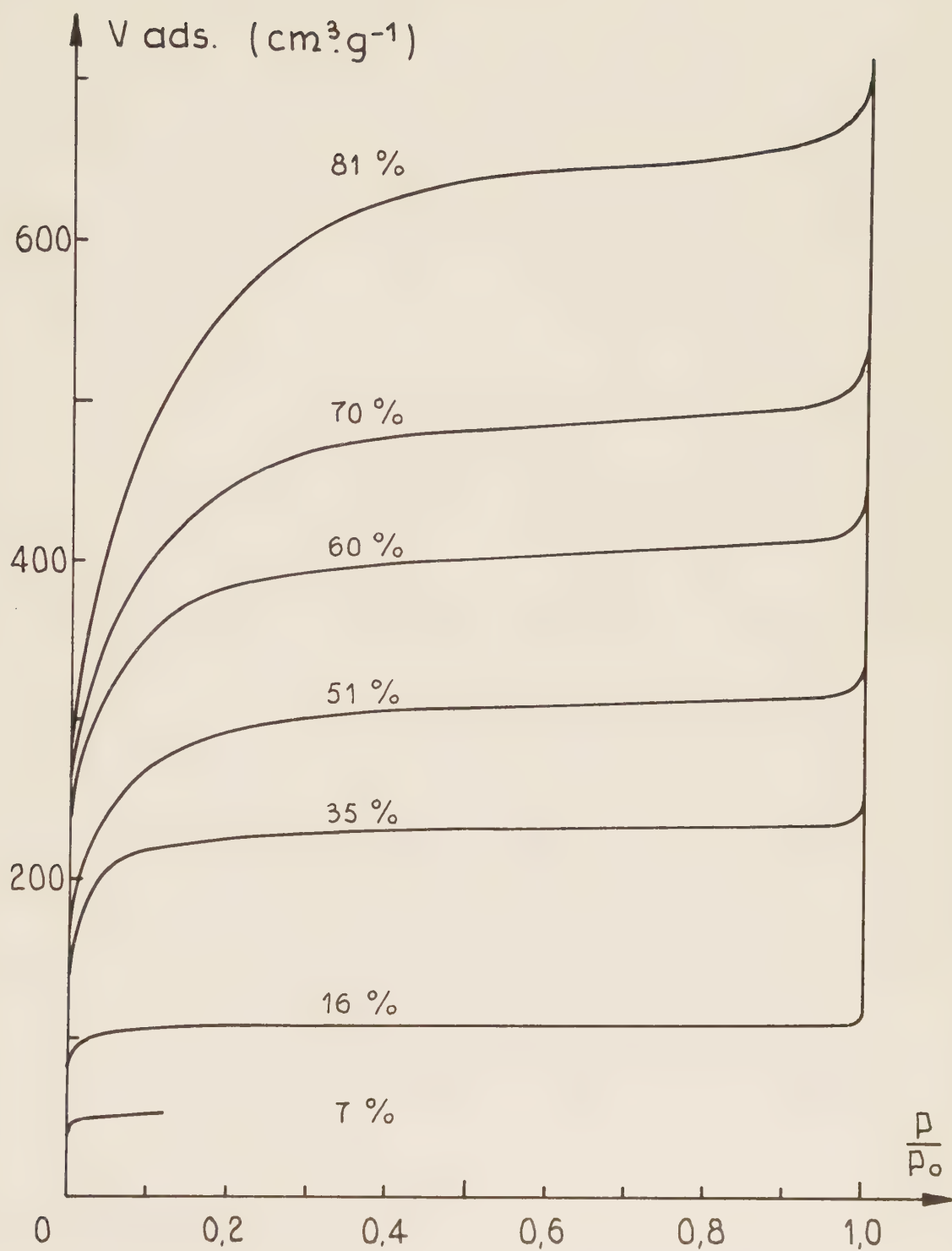


FIGURE 15. : Isothermes d'adsorption d'azote à -195°C sur le coke de saccharose CS-1 gazéifié par CO_2 à 1000°C .

Les isothermes d'adsorption d'azote sur l'échantillon CS-1 gazéifié par CO_2 à 900°C ont une allure tout à fait semblable mais les volumes adsorbés sont légèrement supérieurs pour une même usure (Figure 16).

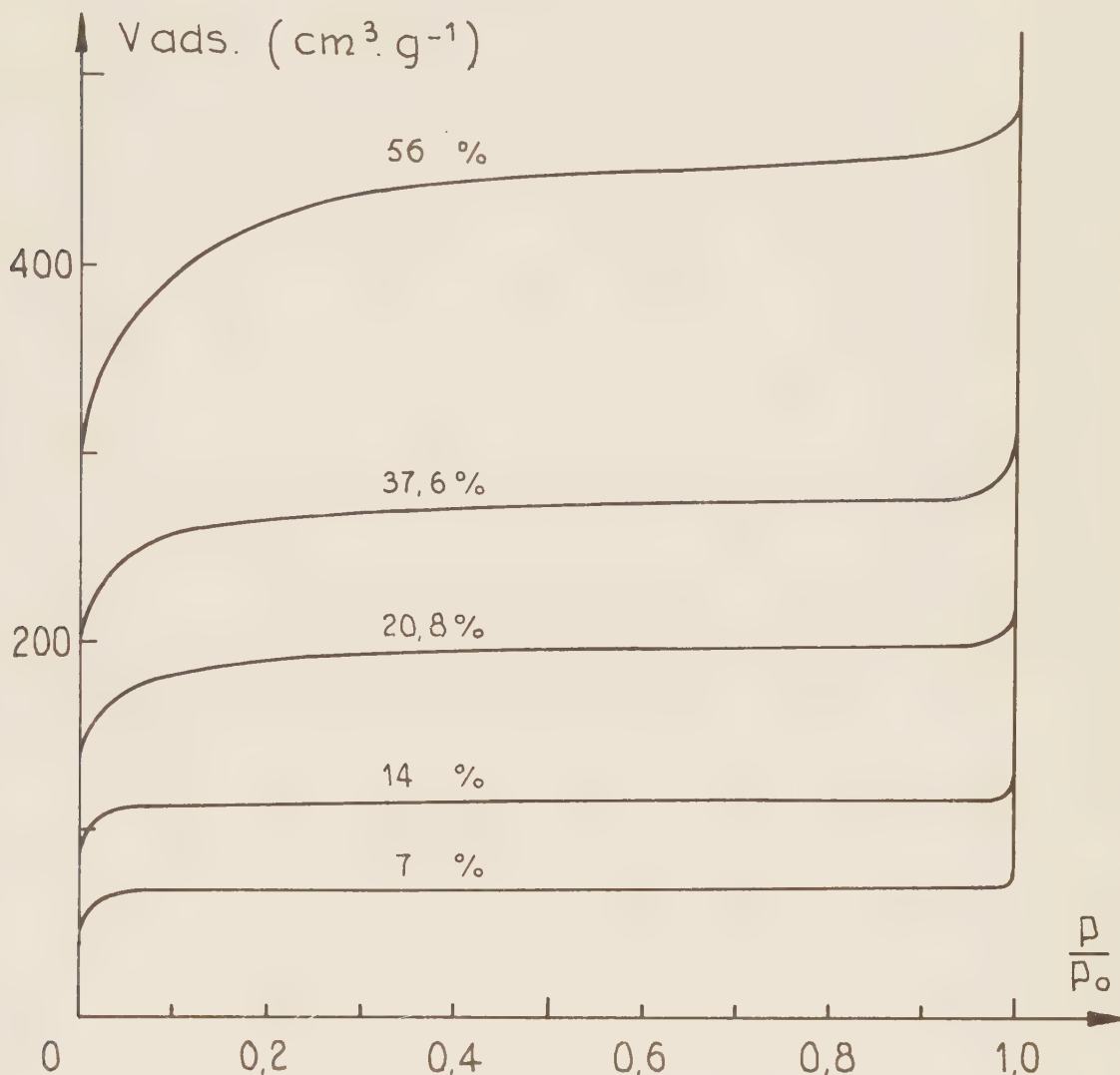


FIGURE 16 : Isothermes d'adsorption d'azote à -195°C sur le coke de saccharose CS-1 gazéifié par CO_2 à 900°C .

3) INTERPRETATION

Pour mettre en évidence l'ouverture de la porosité fermée nous avons comparé les volumes poreux obtenus après gazéification, d'une part, au volume du carbone gazéifié, d'autre part à la somme du volume poreux fermé et du volume du carbone gazéifié (Figure 17).

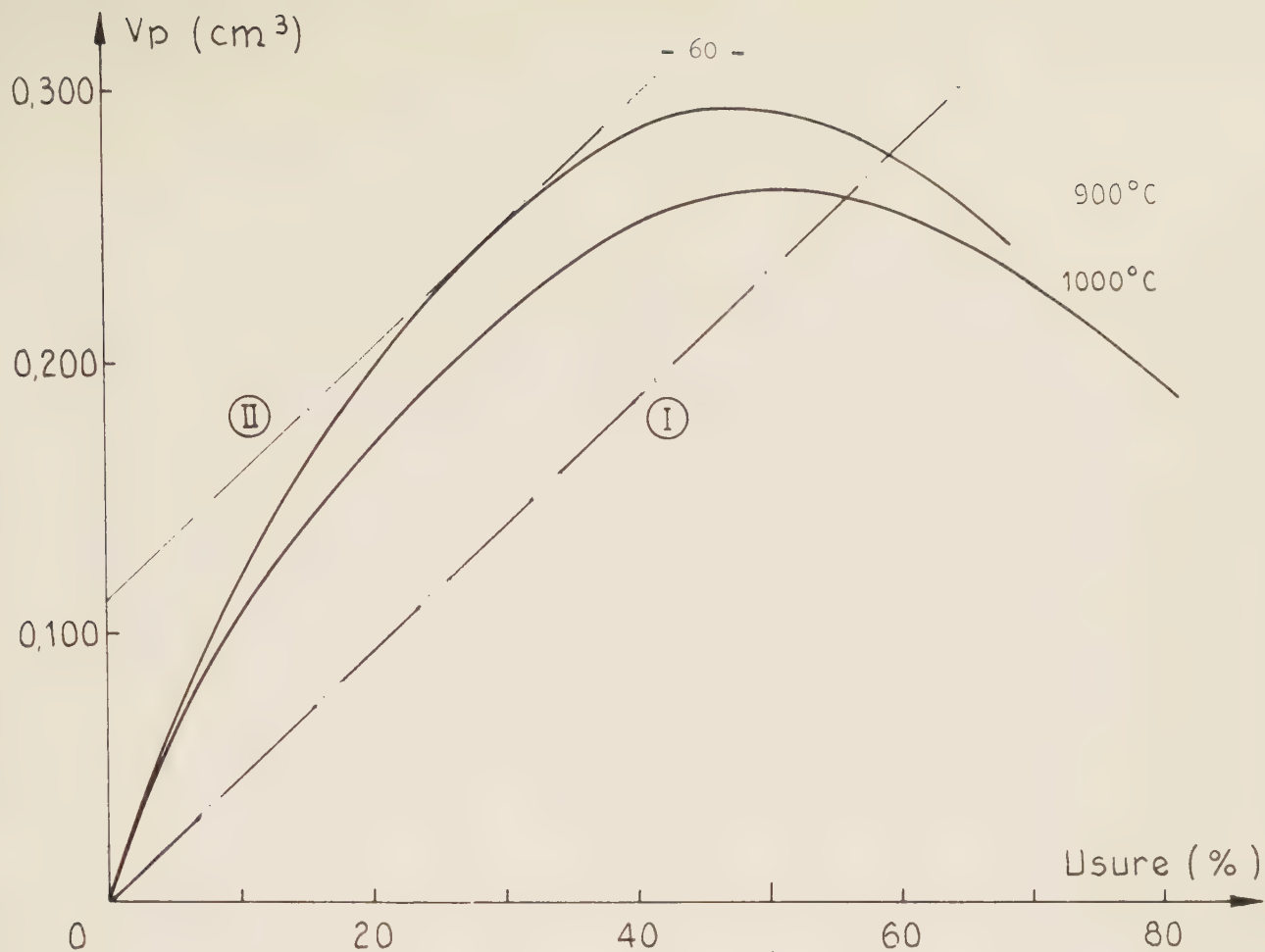


FIGURE 17 : Mise en évidence de l'ouverture de la porosité fermée sur un coke de saccharose gazéifié par CO_2 .

Les droites I et II représentent respectivement le volume de carbone gazéifié et ce même volume augmenté de la porosité fermée.

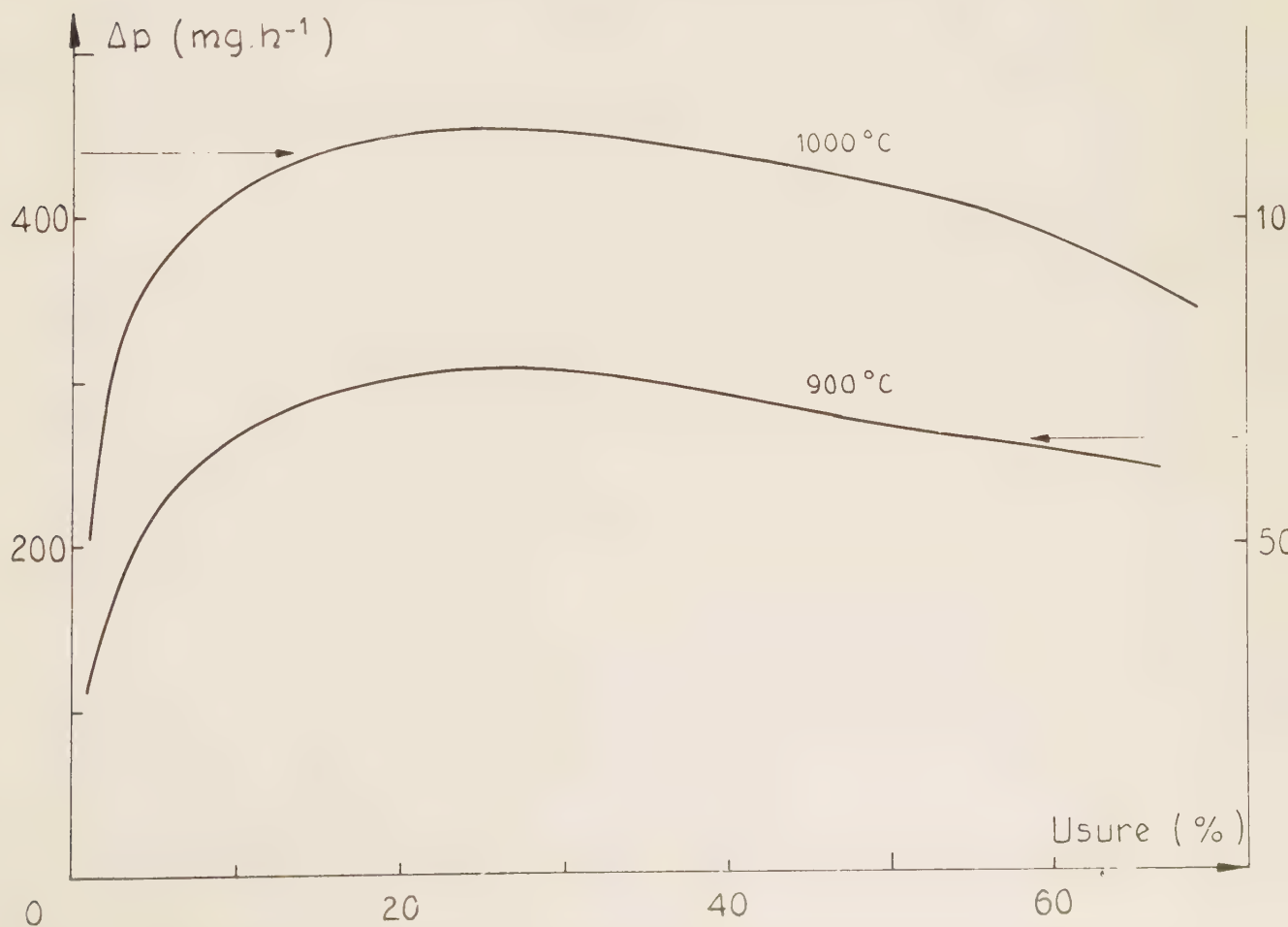


FIGURE 18 : Vitesse de gazéification du coke de saccharose par CO_2 .

Les résultats montrent que jusqu'à une usure d'environ 60 % les volumes poreux obtenus par gazéification sont supérieurs au volume du carbone gazéifié ce qui ne peut s'expliquer que par l'ouverture de la porosité fermée. La différence entre les deux courbes est au moins égale au volume poreux initialement fermé rendu accessible par gazéification. A 900 °C, l'accroissement du volume poreux est supérieur à l'accroissement dû au carbone gazéifié jusqu'à une usure de 30 % environ. L'excédent de volume atteint avec l'échantillon CS-1 $0,108 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une usure de 30 %. C'est pratiquement le volume poreux fermé de l'échantillon initial ($0,109 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). On peut donc dire que dans ce cas, toute la porosité fermée est rendue accessible dès 30 % d'usure et que le volume de carbone brûlé à l'extérieur du grain est négligeable. A 20 % d'usure l'excès de volume poreux ainsi obtenu atteint déjà 92 % du volume de la porosité fermée. L'ouverture de la porosité se produit donc très rapidement dès le début de la gazéification. A 1000 °C les résultats s'interprètent de la même façon mais les conclusions sont un peu moins nettes. On met en évidence le phénomène avec certitude jusqu'à 25 % d'usure puisque le volume poreux créé croît plus vite que le volume du carbone gazéifié. Pour cette usure, l'excès de volume poreux créé atteint $0,082 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ soit 75 % du volume de la porosité fermée. Au-delà ce pourcentage diminue. Ceci s'explique facilement en admettant que la vitesse de réaction étant plus rapide à 1000 °C une partie plus importante du réactif réagit à l'extérieur des grains en gazéifiant du carbone sans créer de porosité.

Nous avons également suivi les vitesses de gazéification de l'échantillon en fonction de son usure dans nos conditions opératoires (Figure 18). On constate que la maximum des vitesses est atteint lorsque l'excès de volume poreux créé est lui-même maximum. L'ouverture de la porosité fermée explique donc en grande partie l'augmentation initiale de la réactivité du coke de saccharose lors de sa gazéification.

4) LES RESULTATS OBTENUS SUR D'AUTRES COKES

Sur d'autres échantillons de cokes (THIONVILLE, ANZIN) il ne nous a pas été possible avec CO_2 de mettre en évidence l'ouverture de la porosité fermée. Les volumes poreux développés sont toujours beaucoup plus faibles que les volumes de carbone gazéifiés. Avec le coke T usé à 20 % à 1000 °C par CO_2 le volume poreux développé n'est que de $0,031 \text{ cm}^3$ alors que le volume du carbone gazéifié est déjà de $0,095 \text{ cm}^3$. A plus basse température, l'écart entre.

les deux valeurs est plus faible, mais jamais dans le domaine de température exploré, le volume poreux créé n'est supérieur au volume du carbone gazéifié. Ainsi à 850 °C sur le coke T usé à 22 % le volume poreux développé est de 0,057 cm³ alors que le volume de carbone gazéifié est de 0,105 cm³.

Avec la vapeur d'eau on peut, sur le coke T, noter une très légère différence de volume imputable à l'ouverture de la porosité fermée. Le volume poreux développé à 1000 °C pour une usure de 9 % est de 0,045 cm³ alors que le volume de carbone gazéifié est de 0,043 cm³. A plus basse température les résultats sont plus significatifs puisqu'à 900 °C le volume développé à 20 % d'usure est de 0,124 cm³ pour un volume de carbone gazéifié de 0,095 cm³ soit une différence de 0,029 cm³ alors que la porosité fermée représente 0,049 cm³.

Sur le coke A nous n'avons pas pu caractériser le phénomène d'ouverture, même avec la vapeur d'eau.

5) CONCLUSIONS

Cette étude confirme que sur les carbones durs l'ouverture de la porosité fermée peut expliquer les variations de réactivité de ces carbones pour les faibles usures. Elle met en évidence que le phénomène se produit dès le début de la gazéification rendant rapidement accessible la porosité fermée.

Pour les cokes obtenus à partir de charbons fusibles au contraire l'ouverture de la porosité fermée n'a pas pu être mise en évidence dans la gazéification par CO₂. Avec la vapeur d'eau il a fallu opérer à basse température pour que l'on puisse la caractériser. Ceci montre que l'importance du phénomène est ici plus faible et que nous avons donc intérêt à utiliser de tels échantillons de cokes pour l'étude expérimentale du rôle de l'inhibition.

C H A P I T R E VI

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ETUDE THEORIQUE DU ROLE DE L'INHIBITION DANS L'ACTIVATION DES CARBONES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous avons vu dans le chapitre IV que l'on ne peut pas attribuer aux différences de conditions opératoires, les différences observées dans l'activation des carbones par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. La diffusion des réactifs ne fournit pas non plus une explication entièrement satisfaisante. Nous pensons donc qu'il faut tenir compte de l'influence inhibitrice des produits formés et de leur processus de diffusion. L'étude de l'inhibition en régime diffusionnel intéresse de nombreuses réactions hétérogènes. Cependant ce problème a été encore peu étudié. Aussi est-il intéressant d'en faire la théorie de manière aussi générale que possible.

Nous traiterons la question tant du point de vue de la stoechiométrie de la réaction que de sa cinétique en tenant compte alors de l'inhibition.

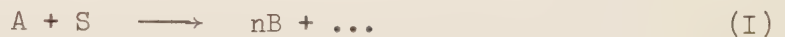
A - ETUDE DU BILAN MATIERE

On considère un pore fermé de forme quelconque mais de dimensions suffisamment petites pour que, au voisinage d'un point donné, on puisse définir une section Ω dans laquelle la concentration de chacune des espèces présentes soit constante. Les flux de diffusion de ces espèces sont donc dirigés suivant $\overrightarrow{Ox}$, normale à la section Ω .

1) RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS DES REACTIFS ET DES PRODUITS DANS LE PORE

a) Cas d'une réaction unique

Soit un gaz A réagissant sur un solide poreux S pour donner un gaz B selon la stoechiométrie :



On désigne par D_A et D_B les coefficients de diffusion des gaz A et B, c_A et c_B leurs concentrations.

Si N_A et N_B sont les nombres de molécules de A et de B qui pénètrent dans le pore au-delà de la section Ω où les gradients de concentrations sont de dc_A/dx et dc_B/dx , on peut écrire, en l'absence de flux de convection :

$$\frac{dN_A}{dt} = - D_A \Omega \frac{dc_A}{dx} \quad (1)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = - D_B \Omega \frac{dc_B}{dx} \quad (2)$$

En régime permanent, la quantité de A qui réagit dans le pore au-delà de la section Ω est précisément celle qui la traverse, soit N_A . De même, la quantité de B qui se forme est celle qui en sort, soit N_B . Ces deux quantités sont liées par la stoechiométrie de la réaction :

$$N_A = - \frac{N_B}{n} \quad (3)$$

donc :

$$\frac{dN_A}{dt} = - \frac{1}{n} \frac{dN_B}{dt} \quad (4)$$

Soit, en tenant compte des relations (1) et (2) :

$$- D_A \Omega \frac{dc_A}{dx} = \frac{1}{n} D_B \Omega \frac{dc_B}{dx}$$

ou :

$$n \frac{D_A}{D_B} \frac{dc_A}{dx} + \frac{dc_B}{dx} = 0 \quad (5)$$

Si D_A/D_B ne dépend pas de x , cette expression peut s'écrire :

$$\frac{d}{dx} \left(n \frac{D_A}{D_B} c_A + c_B \right) = 0 \quad (6)$$

d'où

$$n \frac{D_A}{D_B} c_A + c_B = \text{cte} = n \frac{D_A}{D_B} c_{A_0} + c_{B_0} \quad (7)$$

c_{A_0} et c_{B_0} étant les concentrations à l'entrée du pore.

Cette relation lie les concentrations c_A et c_B indépendamment du point considéré dans le pore. Si B n'est pas le seul produit formé dans la réaction, une relation analogue existe pour chacun des produits.

b) Cas de plusieurs réactions simultanées

Dans le cas où le réactif A donne lieu avec le solide S à plusieurs réactions simultanées telles que :



Le bilan matière au niveau de la section Ω s'écrit :

$$- D_A \Omega \frac{dc_A}{dx} = \frac{1}{n} D_B \Omega \frac{dc_B}{dx} + \frac{1}{n'} D_E \Omega \frac{dc_E}{dx}$$

ou :

$$\frac{dc_A}{dx} + \frac{D_B}{n D_A} \frac{dc_B}{dx} + \frac{D_E}{n' D_A} \frac{dc_E}{dx} = 0 \quad (8)$$

Soit, avec les mêmes hypothèses que précédemment :

$$c_A + \frac{D_B c_B}{n D_A} + \frac{D_E c_E}{n' D_A} = \text{cte} = c_{A_0} + \frac{D_B c_{B_0}}{n D_A} + \frac{D_E c_{E_0}}{n' D_A} \quad (9)$$

2) CONDITIONS DE VALIDITES DU CALCUL PRECEDENT

Le calcul précédent ne fait intervenir que la migration des molécules par diffusion. Il suppose que les surfaces d'égales concentrations sont les mêmes pour toutes les espèces et que le rapport des coefficients de diffusion est indépendant de x .

Si la gazéification a lieu en régime de KNUDSEN, les hypothèses formulées sont valables. Par contre, en régime de POISEUILLE, il se superpose pratiquement toujours à la migration par diffusion un écoulement forcé qui tend à réaliser l'égalité de pression totale. Celui-ci se produit si le nombre de molécules change au cours de la réaction chimique ou si les coefficients de diffusion des corps considérés sont différents. Si A et B sont les seuls constituants présents et si la pression est la même en tout point du pore, la relation entre les concentrations est évidemment :

$$c_A + c_B = \text{cte} \quad (10)$$

En régime de KNUDSEN au contraire, la diffusion est le seul mode de transport puisque les molécules migrent indépendamment les unes des autres. Les surfaces d'égales concentrations sont les mêmes pour toutes les espèces car le chemin réellement suivi par une molécule ne dépend pas de sa nature et le rapport des coefficients de diffusion est indépendant de x . En effet,

le coefficient de diffusion est donné dans le cas général par la relation :

$$D = \frac{\bar{u} \lambda}{3} \quad (11)$$

où $\bar{u}$ est la vitesse moyenne des molécules et λ le libre parcours moyen. En régime de KNUDSEN, le libre parcours moyen est limité par une dimension d_p équivalente au diamètre du pore s'il est cylindrique :

$$D = \frac{\bar{u} d_p}{3} \quad (12)$$

Bien que d_p puisse varier le long d'un pore, le rapport des coefficients de diffusion de deux gaz demeure constant ; en effet, en chaque point, c'est la même dimension qui limite les libres parcours moyens.

Pour préciser les conditions dans lesquelles la migration des molécules se fera en régime de KNUDSEN, nous déterminerons la limite de ce régime avec le régime de diffusion intermédiaire. Dans ce dernier où les chocs sur les parois et les chocs entre les molécules ont une importance comparable, le coefficient de diffusion est donné par des formules empiriques d'interpolation comme celle de WHEELER :

$$D = \frac{\bar{u} \lambda}{3} (1 - e^{-d/\lambda}) \quad (13)$$

où d est le diamètre du pore.

Si d/λ est petit, on peut effectuer un développement limité. En posant alors $D_K = \frac{\bar{u} d}{3}$, la relation (13) devient :

$$D = D_K (1 - \frac{d}{2\lambda}) \quad (14)$$

On pourra donc confondre D et D_K , à 5 % près par exemple, si $d < \lambda/10$.

En particulier, dans l'activation des carbones sous la pression atmosphérique à des températures comprises entre 800 et 1000 °C, le libre parcours moyen des molécules est compris entre 3000 et 4000 Å pour le dioxyde de carbone et entre 4000 et 5000 Å pour la vapeur d'eau. Comme dans ces conditions, la gazéification a surtout lieu dans des pores dont le diamètre est inférieur à 400 Å et qui représentent généralement plus de 95 % de la surface totale, on peut en déduire qu'elle se fait pratiquement en régime de KNUDSEN (18) (101).

3) CAS DES REACTIONS DONT LA VITESSE EST RAPIDE

Le cas des réactions dont la vitesse est rapide est intéressant à envisager car il permet de préciser les limites extrêmes des variations de concentrations. On conçoit qu'il existe alors dans le pore, une zone au-delà de laquelle la concentration du réactif A ne varie plus, il n'y a plus de réaction, les concentrations des espèces réactives sont constantes et correspondent pratiquement à l'équilibre thermodynamique. Deux cas peuvent être envisagés :

a) La réaction est unique

La concentration c_{BF} du produit B au fond du pore est alors :

$$c_{BF} = c_{B_0} + \frac{nD_A}{D_B} (c_{A_0} - c_{AF}) \quad (15)$$

où c_{AF} désigne la concentration du réactif A au fond du pore.

Si la réaction de formation de B est fortement déplacée en faveur de ce composé par suite de l'équilibre thermodynamique, c_{AF} est pratiquement nulle et cette relation se réduit à :

$$c_{BF} = c_{B_0} + \frac{nD_A}{D_B} c_{A_0} \quad (16)$$

Si le mélange réactionnel contient uniquement A et B sous une

pression constante, on a :

$$c_{A_0} + c_{B_0} = c_{T_0} \quad (17)$$

c_{T_0} : concentration totale à l'entrée du pore. La relation s'écrit donc :

$$\frac{c_{BF}}{c_{T_0}} = \frac{c_{B_0}}{c_{T_0}} \left(1 - \frac{nD_A}{D_B} \right) + \frac{nD_A}{D_B} \quad (18)$$

Si nD_A/D_B est inférieur à 1, c_{BF} varie dans le même sens que c_{B_0} ; si nD_A/D_B est supérieur à 1, c_{BF} varie en sens inverse de c_{B_0} .

Remarque : Lorsque nD_A/D_B est plus grand que 1, c_{BF} est toujours plus grand que c_{T_0} .

b) Il existe plusieurs réactions simultanées

Les produits correspondants à ces diverses réactions ont des stabilités différentes. Au fond du pore, par suite des équilibres thermodynamiques, la concentration de l'un des produits, E par exemple, sera pratiquement nulle. La concentration de l'autre, B en l'occurrence, déduite de la relation (9) sera :

$$c_{BF} = c_{B_0} + \frac{nD_A}{D_B} (c_{A_0} - c_{AF}) + \frac{n}{n'}, \frac{D_E}{D_B} c_{E_0} \quad (19)$$

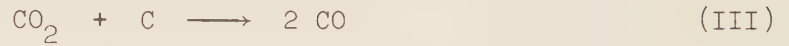
De plus, si l'équilibre correspondant à la réaction I est fortement déplacé en faveur de la formation du composé B, c_{AF} est quasiment nulle et la relation se réduit à :

$$c_{BF} = c_{B_0} + \frac{nD_A}{D_B} c_{A_0} + \frac{n}{n'}, \frac{D_E}{D_B} c_{E_0} \quad (20)$$

4) APPLICATIONS A LA GAZEIFICATION DES CARBONES

a) Gazéification des carbones par le dioxyde de carbone

La réaction de gazéification est la suivante :



α) Cas général

Le bilan matière conduisant à l'équation (7) donne ici :

$$1,6c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}} = 1,6(c_{\text{CO}_2})_0 + (c_{\text{CO}})_0 \quad (21)$$

$$\text{puisque } n \frac{D_A}{D_B} = 2 \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = 1,6.$$

En supposant que le mélange réactionnel est envoyé sous une pression constante quelle que soit la teneur initiale en CO et CO₂, on a :

$$(c_{\text{CO}_2})_0 + (c_{\text{CO}})_0 = c_{T_0}.$$

on a alors :

$$\frac{c_{\text{CO}}}{c_{T_0}} = 1,6 - 0,6 \frac{(c_{\text{CO}})_0}{c_{T_0}} - 1,6 \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{T_0}} \quad (22)$$

La figure 19 donne la concentration en CO en un point quelconque du pore en fonction de la teneur en CO₂ en ce point et de la concentration initiale en CO. En deux points de même concentration en CO₂, la concentration en CO est plus faible lorsque le mélange réactionnel initial est plus riche en CO.

L'équilibre thermodynamique limite inférieurement la concentration en CO_2 :

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = k_p \quad \text{d'où} \quad p_{\text{CO}} = \sqrt{k_p p_{\text{CO}_2}} \quad (23)$$

Si c_{T_0} est la concentration totale sous une pression P : $p_{\text{CO}}/P = c_{\text{CO}}/c_{\text{T}_0}$ et $p_{\text{CO}_2}/P = c_{\text{CO}_2}/c_{\text{T}_0}$.

La courbe limite est donc une parabole. Nous avons tracé celle-ci (Figure 19) pour les températures de 900, 950 et 1000 °C.

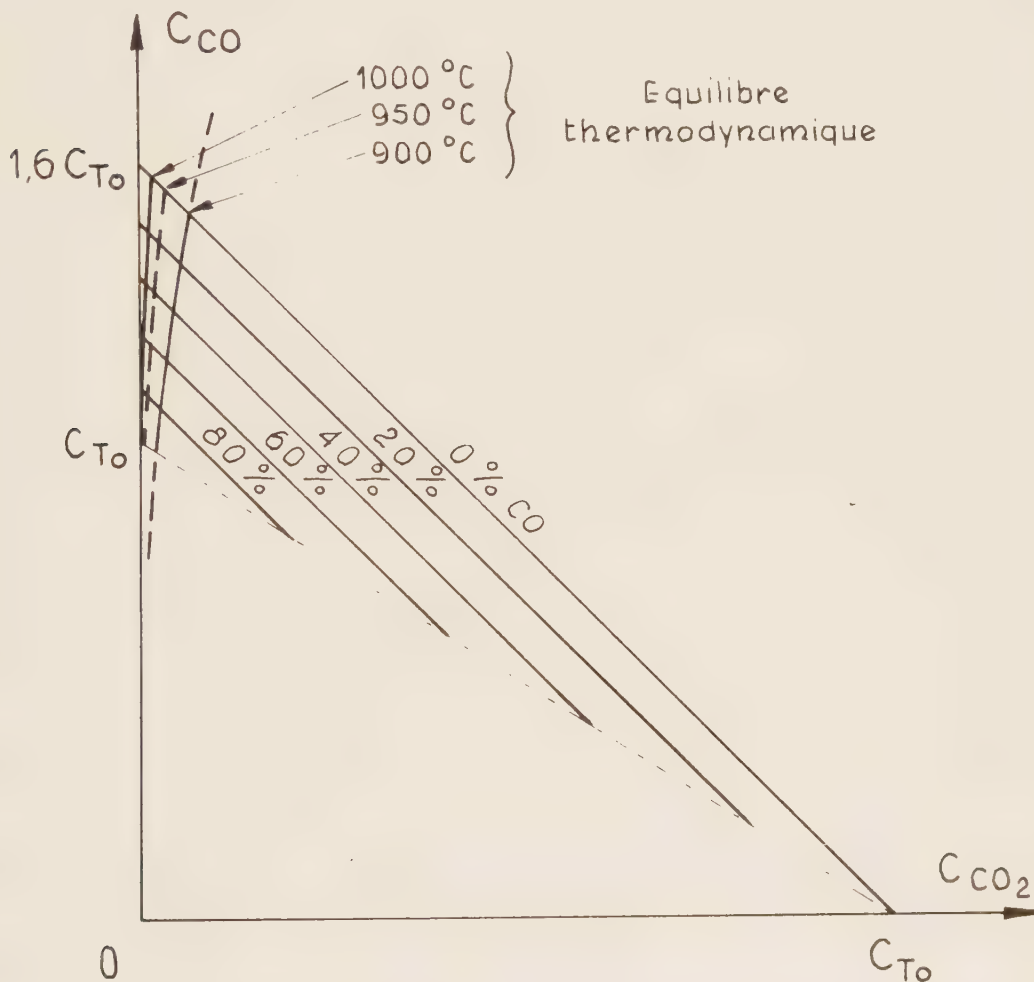


FIGURE 19 : Relation entre les concentrations de CO et de CO_2 dans un pore.

Le paramètre figurant sur chaque courbe est la teneur en CO du mélange réactionnel initial.

β) Cas où la vitesse est rapide

Dans le cas où la vitesse de gazéification est rapide, l'équation (18) donne pour la concentration en CO au fond des pores :

$$c_F = 1,6 c_{T_0} - 0,6 c_0 \quad (24)$$

La relation (24) permet de voir que la concentration en CO au fond des pores diminue lorsqu'elle augmente à l'entrée. La figure 20 montre les conditions de gazéification dans le cas où la vitesse est rapide.

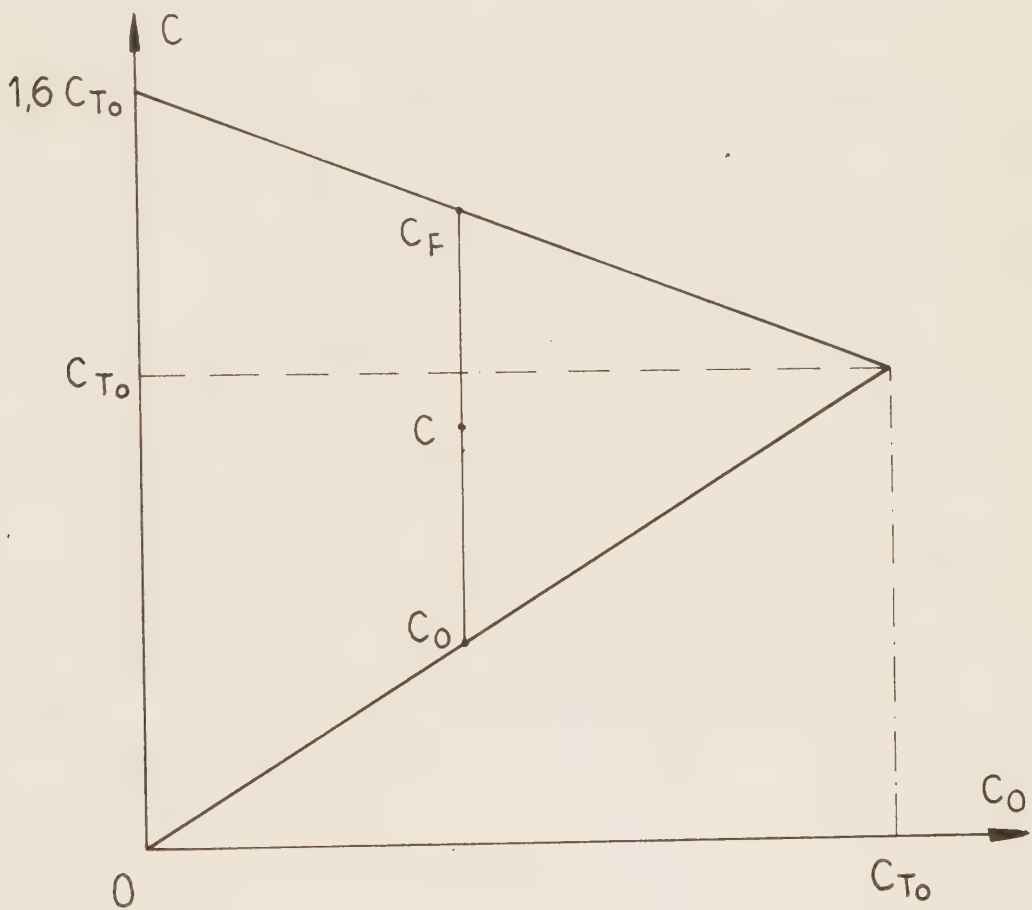


FIGURE 20 : Concentration limites en CO dans un pore en fonction de la concentration en CO du mélange réactionnel initial.

Pour une concentration donnée c_0 en monoxyde de carbone dans le mélange réactionnel, la gazéification se fait avec des teneurs en monoxyde de carbone comprises entre c_0 et c_F :

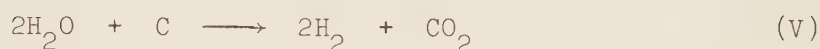
$$c_0 < c < c_F$$

On voit nettement que la variation de la teneur en monoxyde de carbone le long du pore est plus faible lorsqu'on ajoute ce gaz dans le mélange réactionnel.

On comprend donc l'intérêt d'une telle adjonction de CO si l'on veut obtenir une gazéification plus uniforme. En effet, compte tenu de l'important rôle inhibiteur de ce gaz, la vitesse de la réaction est plus sensible aux variations de concentration de CO qu'à celles de CO₂.

b) Gazéification des carbones poreux par la vapeur d'eau

Les réactions de gazéification sont les suivantes :



α) Cas général

- Concentration en hydrogène

La concentration en hydrogène est intéressante à étudier car ce gaz est un inhibiteur des réactions de gazéification. Dans les réactions (IV) et (V) le rapport stoechiométrique H₂/H₂O est le même. Il n'y a donc pas lieu de distinguer ces deux réactions du point de vue de la formation de l'hydrogène. La concentration en hydrogène est donc donnée par la relation (7).

$$c_{\text{H}_2} = (c_{\text{H}_2})_0 + \frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2}} \left\{ (c_{\text{H}_2\text{O}})_0 - c_{\text{H}_2\text{O}} \right\} \quad (25)$$

soit :

$$c_{\text{H}_2} = (c_{\text{H}_2})_0 + \frac{1}{3} \left\{ (c_{\text{H}_2\text{O}})_0 - c_{\text{H}_2\text{O}} \right\} \quad (26)$$

puisque $\frac{D_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2}} = \frac{1}{3}$.

La figure 21 donne la concentration en hydrogène en un point du pore en fonction de la concentration en eau en ce point et de la concentration en hydrogène dans le mélange réactionnel initial. Pour une même concentration en eau, on remarque que la concentration en hydrogène augmente simultanément dans le pore et dans le mélange réactionnel.

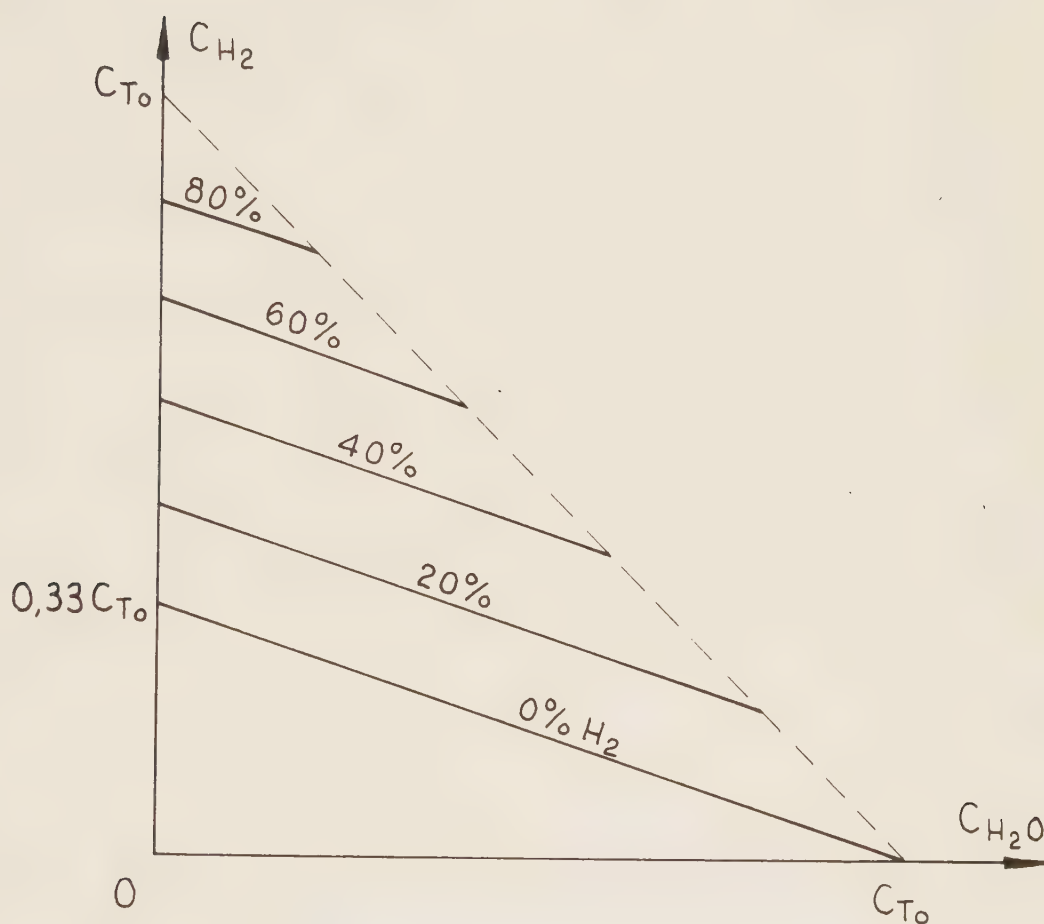


FIGURE 21 : Relation entre les concentrations
de H_2 et de H_2O dans un pore.

Le paramètre figurant sur chaque courbe est la teneur en H_2 du mélange réactionnel initial.

- Concentration en oxyde de carbone et en dioxyde de carbone

La réaction de gazéification par l'eau conduit à la formation à côté de l'hydrogène de CO et de CO₂ suivant la stoechiométrie donnée par les équations de réactions (IV) et (V).

Les concentrations en CO et CO₂ que nous appellerons c_{CO} et c_{CO_2} sont liées tout au long du pore à la concentration en eau c_{H_2O} par la relation (9). Si l'on suppose que ces gaz ne sont pas initialement présents dans le mélange réactionnel, on a :

$$c_{H_2O} + 0,80 c_{CO} + 1,28 c_{CO_2} = (c_{H_2O})_0 \quad (27)$$

Sinon la relation est :

$$\begin{aligned} c_{H_2O} + 0,80 c_{CO} + 1,28 c_{CO_2} \\ = (c_{H_2O})_0 + 0,80 (c_{CO})_0 + 1,28 (c_{CO_2})_0 \end{aligned} \quad (28)$$

En éliminant entre les relations (26) et (27) la concentration en eau, on aboutit à la relation entre les concentrations des produits tout au long du pore.

$$c_{H_2} = (c_{H_2})_0 + 0,27 c_{CO} + 0,43 c_{CO_2} \quad (29)$$

Remarque : Cette relation est assez différente de celle que l'on obtiendrait en tenant compte uniquement de la stoechiométrie et en négligeant les effets de diffusion : $c_{H_2} = (c_{H_2})_0 + c_{CO} + 2 c_{CO_2}$.

β) Cas où la vitesse de réaction est rapide

- Concentration en hydrogène

Dans le cas où la vitesse de réaction est rapide, la concentration en hydrogène au fond des pores est donnée par la relation (25) où c_{H_2O} est nulle.

$$(c_{H_2})_F = (c_{H_2})_0 + \frac{1}{3} (c_{H_2O})_0 \quad (30)$$

Si le mélange réactionnel ne contient initialement que H_2O et H_2 , on a en posant $(c_{H_2})_0 + (c_{H_2O})_0 = c_{T0}$:

$$(c_{H_2})_F = \frac{1}{3} c_{T0} + \frac{2}{3} (c_{H_2})_0 \quad (31)$$

Cette relation montre que la concentration en hydrogène au fond du pore et à l'entrée varie dans le même sens. La figure 22 permet de prévoir, pour une concentration en hydrogène $(c_{H_2})_0$ donnée, les limites entre lesquelles varie la concentration en hydrogène c_{H_2} dans le pore.

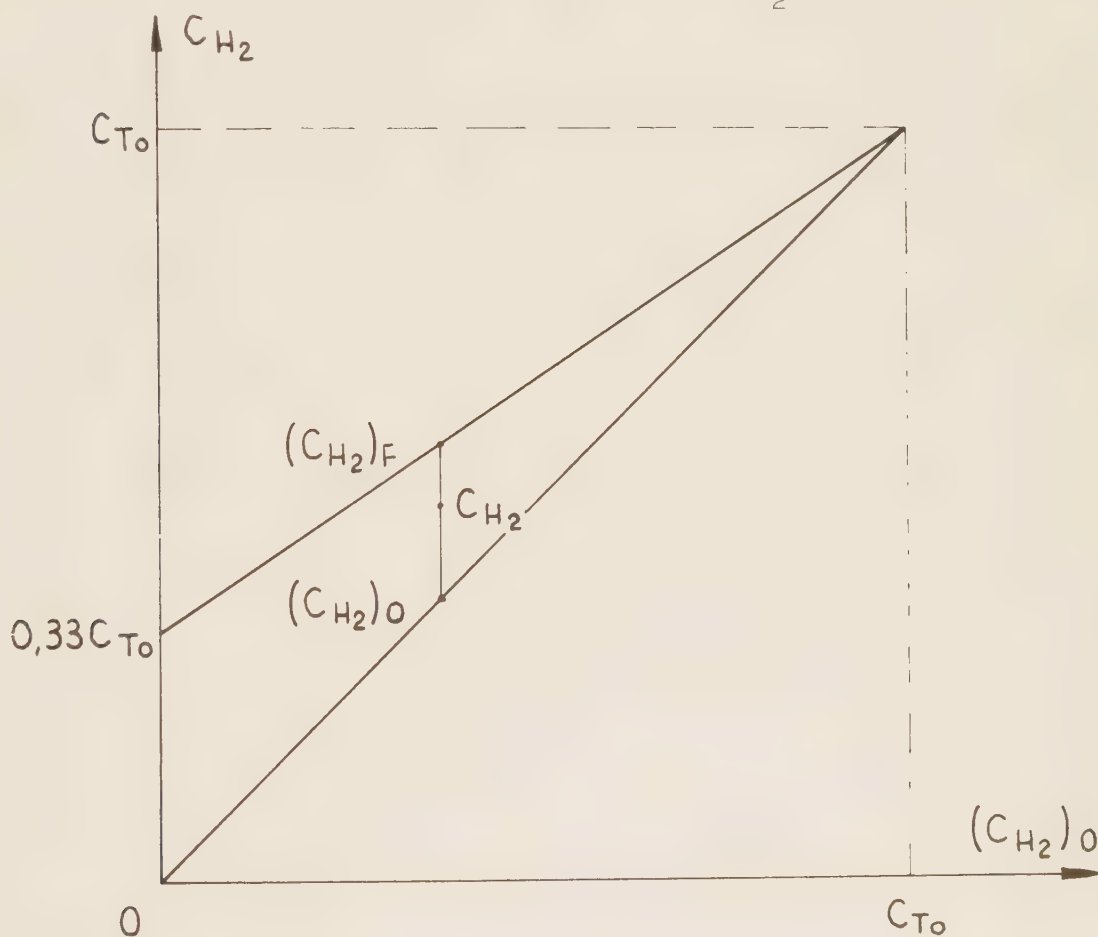


FIGURE 22 : Concentration limites en H_2 dans un pore en fonction de la concentration en H_2 du mélange réactionnel initial.

On remarque que la teneur en hydrogène varie beaucoup moins le long du pore que la teneur en monoxyde de carbone dans le cas de la gazéification par CO_2 (Figure 20). Les conditions de gazéification par l'eau sont donc beaucoup plus uniformes.

- Concentration en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone

Lorsque la vitesse est rapide, les conditions de l'équilibre thermodynamique montrent que CO subsiste pratiquement seul au fond du pore avec l'hydrogène.

$$(c_{CO})_F = \frac{(c_{H_2O})_0}{0,80} = 1,25 (c_{H_2O})_0 \quad (32)$$

Si le mélange réactionnel ne contient que H_2O et H_2 , on a :

$$(c_{CO})_F = 1,25 c_{T0} - 1,25 (c_{H_2})_0 \quad (33)$$

Les concentrations au fond du pore sont donc données par la figure 23 en fonction de la concentration en hydrogène du mélange réactionnel.

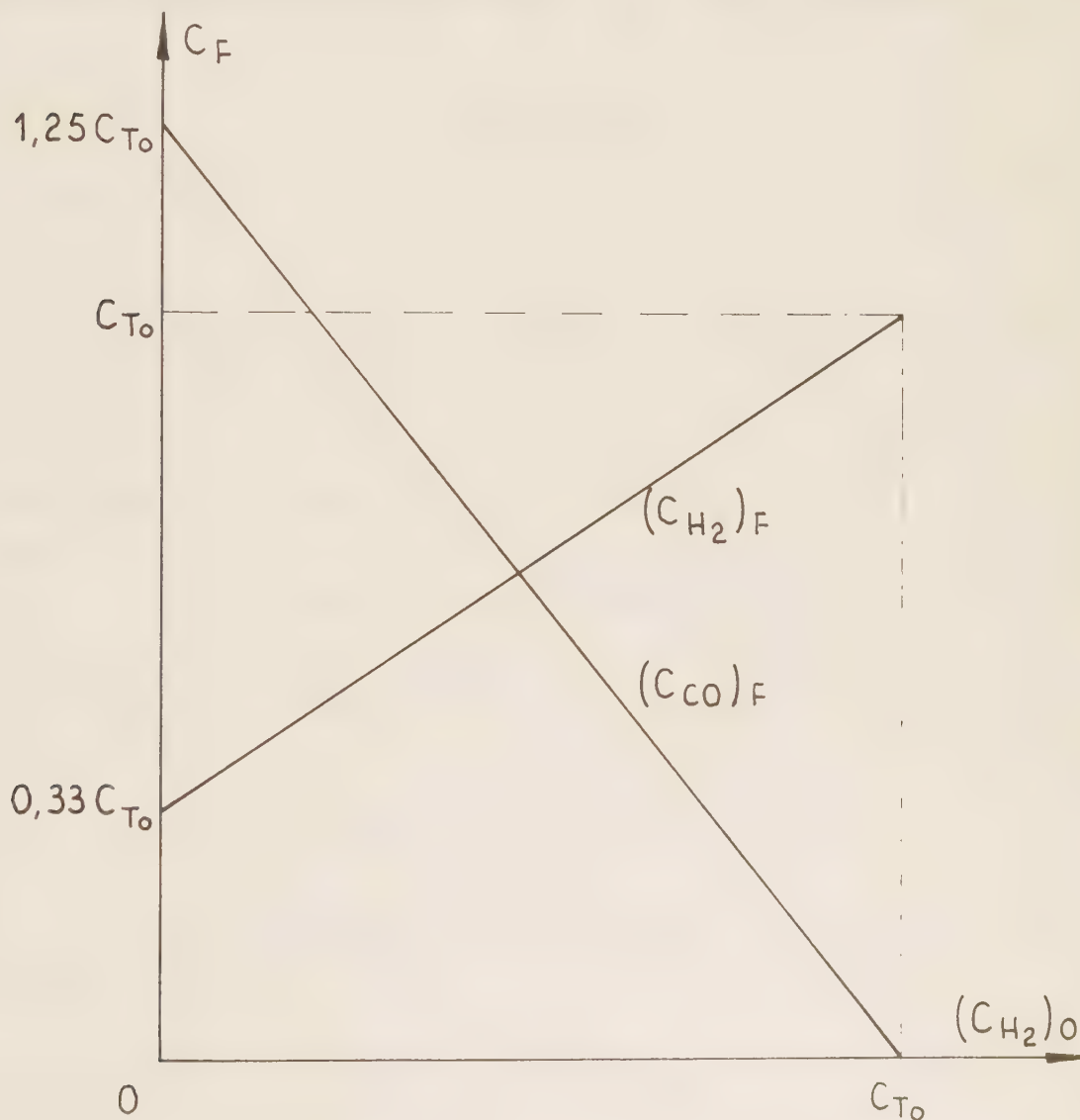


FIGURE 23 : Concentrations limites en H_2 et en CO au fond d'un pore en fonction de la concentration en H_2 du mélange réactionnel initial.

5) CONCLUSIONS

L'étude du bilan matière dans un pore de forme quelconque mais suffisamment petit pour que l'on soit en régime de KNUDSEN et que l'on puisse confondre les surfaces d'égales concentrations pour chacune des espèces, permet d'établir des relations quantitatives entre les concentrations de chacune de ces espèces en tout point de ce pore. On interprète qualitativement les phénomènes observés dans l'activation des carbones par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. En particulier, il est possible d'expliquer que la vapeur d'eau est le meilleur agent d'activation, les conditions de gazéification étant beaucoup plus uniformes. Ce fait connu expérimentalement, pouvait paraître paradoxal car la vitesse de gazéification des carbones est notablement plus grande avec la vapeur d'eau qu'avec le dioxyde de carbone.

B - ETUDE CINETIQUE

1) INTRODUCTION

Le calcul précédent concerne les bilans matière le long d'un pore. Il nous a permis d'établir des relations quantitatives entre les concentrations des espèces réactives en chaque point de ce pore mais il ne fait aucune hypothèse sur la cinétique de la réaction. Il est possible d'obtenir des renseignements supplémentaires si l'on connaît la loi qui lie la vitesse aux concentrations des corps en présence. En cinétique hétérogène, ainsi que nous l'avons vu, les mécanismes réactionnels classiques sont ceux de LANGMUIR-HINSHELWOOD (104, 105, 105) ou de RIDEAL (107, 108). Ils permettent d'expliquer l'inhibition par les produits formés dans une réaction dont la stoechiométrie est la suivante :



L'expression de la vitesse de réaction v par unité de surface est alors :

$$v = \frac{k_1 c_A}{1 + k_2 c_B + k_3 c_A} \quad (34)$$

où k_1, k_2, k_3 sont des constantes qui ne dépendent que de la température pour un solide dans un état donné et c_A, c_B les concentrations des corps A et B.

Une telle relation représente très bien la vitesse de gazéification des carbones par la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone (44, 45, 48, 62, 63, 109).

2) MISE EN EQUATIONS

Nous considérons donc la réaction dans un pore cylindrique de longueur L , fermé à l'une de ses extrémités et de section droite quelconque Ω ; x désignera la distance d'une section droite à l'entrée du pore. Ce calcul s'applique également à un pore de longueur $2L$ ouvert à ses deux extrémités en supposant qu'il n'y a pas de transfert par convection.

En régime permanent la conservation de la matière implique qu'entre deux sections droites distantes de dx , la variation du nombre de molécules qui diffusent représente celles qui réagissent sur l'élément de paroi compris entre ces deux sections droites. Si la vitesse est liée aux concentrations des corps en présence par la relation (34) la contribution dV à la vitesse de réaction de l'élément considéré est alors :

$$dV = D_A \Omega \frac{d^2 c_A}{dx^2} dx = vP dx = \frac{k_1 c_A}{1 + k_2 c_B + k_3 c_A} P dx \quad (35)$$

P étant le périmètre de la section droite.

Il est possible, ainsi que nous l'avons montré précédemment d'exprimer c_B en fonction de c_A :

$$c_B = c_{B_0} + n \frac{D_A}{D_B} (c_{A_0} - c_A) \quad (7)$$

où c_{A_0} et c_{B_0} sont les concentrations à l'entrée du pore. On a donc :

$$\frac{d^2 c_A}{dx^2} = \frac{k_1 P}{D_A \Omega} \frac{c_A}{1 + k_2 c_{B_0} + nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0} + (k_3 - nk_2 \frac{D_A}{D_B}) c_A} \quad (36)$$

Posons

$$\begin{cases} z = \frac{x}{L} & \text{avec } 0 < z < 1 \\ \theta = \frac{c_A}{c_{A_0}} & \text{avec } 0 < \theta < 1 \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} \frac{Pk_1 L^2}{D_A \Omega} = \alpha \\ (k_3 - nk_2 \frac{D_A}{D_B}) c_{A_0} = \beta \\ 1 + k_2 c_{B_0} + nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0} = \gamma \end{cases}$$

L'équation (36) se réduit alors à :

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = \frac{\alpha \theta}{\beta \theta + \gamma} \quad (37)$$

3) DISCUSSION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE

1) Signe de $\frac{d^2 \theta}{dz^2}$

α et γ sont toujours positifs

β est du signe de $k_3 - nk_2 \frac{D_A}{D_B}$

D'après la relation (37), $\frac{d^2 \theta}{dz^2}$ est du signe de :

$$\beta \theta + \gamma = 1 + k_2 c_{B_0} + k_3 c_{A_0} \theta + nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0} (1 - \theta) \quad (38)$$

Tous les termes de la somme sont positifs puisque θ est compris entre 0 et 1, $\frac{d^2 \theta}{dz^2}$ est donc toujours positif et la concavité des courbes $\theta = f(z)$ est tournée vers les θ croissants.

a) Sens physique de l'équation

De la relation (35), il ressort que la vitesse de réaction sur un élément de surface situé à une distance x de l'entrée du pore est proportionnel à $\frac{d^2 c_A}{dx^2}$. Il est intéressant de calculer le rapport R de la contribution dV de cet élément à la vitesse de réaction à la contribution dV_0 d'un élément de même surface situé à l'entrée du pore. En effet, ce facteur R est directement en relation avec l'uniformité de l'attaque du solide, donc l'activation, c'est-à-dire le développement de la texture poreuse accessible, sera d'autant plus efficace que R est plus voisin de 1.

$$R = \frac{dV}{dV_0} = \frac{\left(\frac{d^2 \theta}{dz^2} \right)}{\left(\frac{d^2 \theta}{dz^2} \right)_0}$$

$$R = \frac{(\beta + \gamma) \theta}{\beta \theta + \gamma} = \frac{(m + 1) \theta}{m + \theta} \quad \text{en posant} \quad m = \frac{\gamma}{\beta} \quad (39)$$

La figure (24) représente les courbes $R = f(\theta)$ pour différentes valeurs du paramètre m .

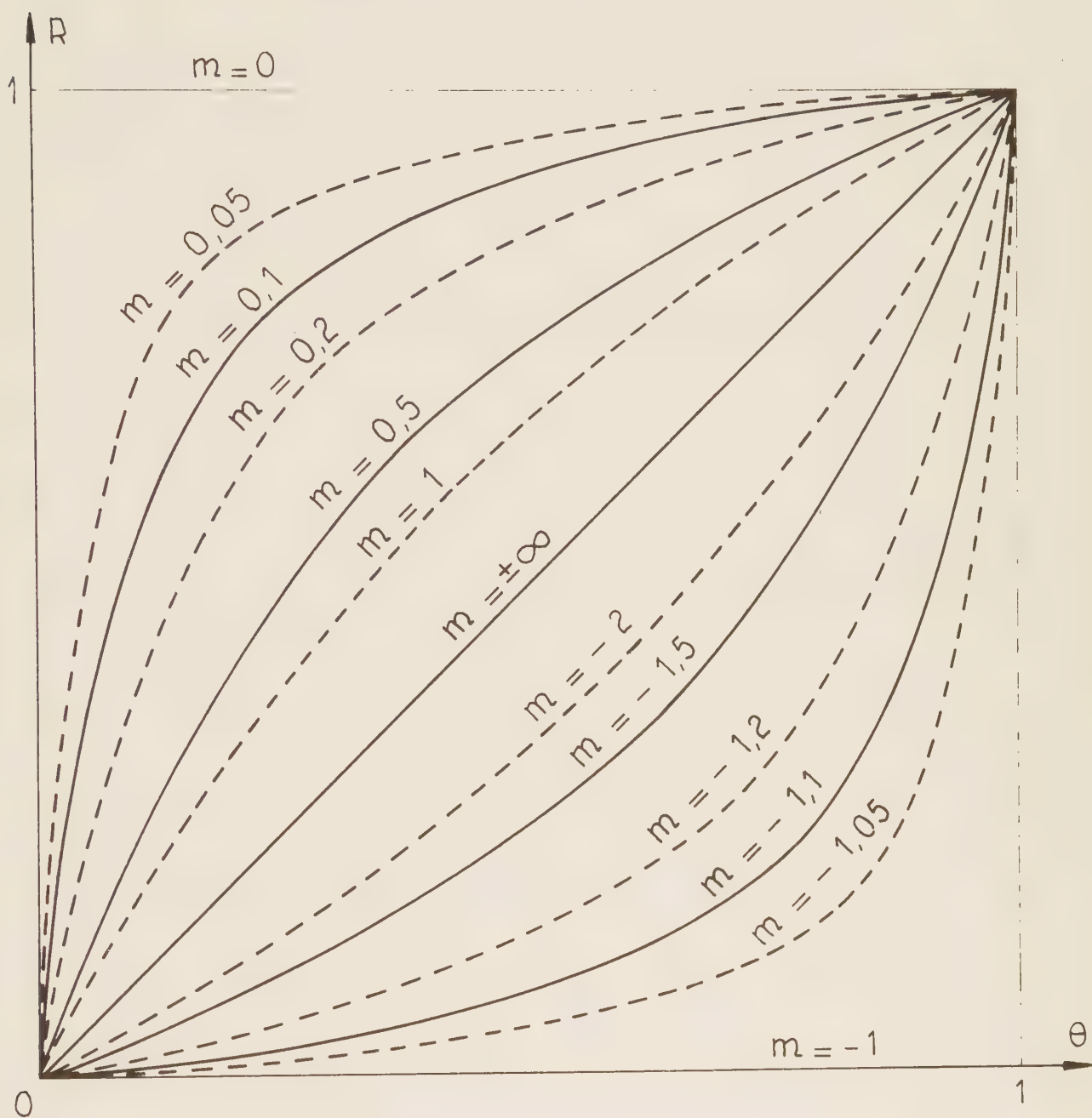


FIGURE 24 : Courbes $R = f(\theta)$ pour différentes valeurs du paramètre m .

Il faut donc étudier les variations de ce paramètre m en fonction des grandeurs physiques du système et en particulier en fonction de la concentration c_{B_0} du corps B à l'entrée du pore, la pression totale restant constante : $c_{B_0} + c_{A_0} = c_{T_0} = \text{cte}$.

$$m = \frac{\gamma}{\beta} = \left(\frac{1 + k_2 c_{T_0}}{k_3 - nk_2 D_A/D_B} \right) \cdot \frac{1}{c_{A_0}} + \frac{(n D_A/D_B - 1) k_2}{k_3 - nk_2 D_A/D_B} \quad (40)$$

Si c_{B_0} croît, c_{A_0} décroît, $1/c_{A_0}$ croît ; donc suivant le signe de $k_3 - nk_2 D_A/D_B$ (signe de β) deux cas peuvent se présenter pour la variation de m .

- β est négatif

m est alors négatif, ce qui se produit lorsque

$$k_2 > \frac{D_B}{nD_A} k_3$$

comme $\frac{D_B}{nD_A}$ est de l'ordre de grandeur de l'unité ou au plus de quelques unités, il en est ainsi lorsque la réaction est fortement inhibée par les produits formés, puisque alors $k_2 \gg k_3$.

On remarque d'autre part que :

$$\gamma = 1 + k_2 c_{B_0} + nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0}$$

est plus grand que $nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0}$ et que :

$$-\beta = nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0} - k_3 c_{A_0}$$

est inférieur à $nk_2 \frac{D_A}{D_B} c_{A_0}$. Il s'en suit que m est inférieur à -1 . Si donc on augmente c_{B_0} , c'est-à-dire $1/c_{A_0}$, m décroît puisque le coefficient de $1/c_{A_0}$ est négatif. On passe donc d'une courbe $R = f(\theta)$ à une autre située au-dessus. Dans ces conditions pour un θ donné, R est toujours plus grand et l'attaque est plus homogène. Ainsi donc lorsque la réaction est fortement inhibée par les produits formés, l'adjonction de ceux-ci au mélange réactionnel rend l'activation plus efficace.

- β est positif

m est positif. Ce cas se rencontre lorsque le réactif A est beaucoup plus fortement adsorbé que le produit B. B est alors très faiblement inhibiteur de la réaction (k_2 est petit devant k_3). Dans ce cas m croît avec c_{B_0} car le coefficient de $1/c_{A_0}$ est positif. On passe donc d'une courbe $R = f(\theta)$ à une autre située en-dessous. Pour un θ donné, R est alors plus faible et l'activation est moins bonne.

Ainsi donc lorsque k_2 est petit devant k_3 , l'adjonction des produits formés au mélange réactionnel rend l'activation moins efficace.

Remarque : Le paramètre m qui détermine les conditions de gazéification dans un pore est donné par la relation (40) où interviennent des grandeurs qui ne dépendent pas de la géométrie et de la dimension du pore à l'exception de D_A et D_B . Cependant en régime de KNUDSEN le rapport D_A/D_B est indépendant de la dimension des pores. Le paramètre m est alors un paramètre général qui caractérise la gazéification dans des conditions opératoires données et il sera le même pour l'ensemble des pores qui constitue un grain à condition que leurs dimensions ne soient pas trop grandes.

S'il est possible, comme nous l'avons vu, de relier facilement R et θ , il faut résoudre l'équation différentielle (37) pour connaître θ en fonction de z . Cette relation permettra alors d'obtenir la répartition des vitesses de gazéification le long d'un pore et de prévoir les résultats de l'activation.

4) RESOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE : $\frac{d^2 \theta}{dz^2} = \frac{\alpha \theta}{\beta \theta + \gamma}$

a) Résolution mathématique

En posant $\frac{d\theta}{dz} = u$, l'équation devient :

$$u du = \frac{\alpha \beta}{\beta \theta + \gamma} d\theta \quad (41)$$

Si $\beta \neq 0$, l'intégration est immédiate et donne :

$$u^2 = \frac{2\alpha}{\beta} \left(\theta - \frac{\gamma}{\beta} \text{Log} (\beta \theta + \gamma) \right) + \text{cte} \quad (42)$$

La constante d'intégration est déterminée sachant qu'au fond du pore, pour $z = 1$

$$u = 0 \quad \text{et} \quad \theta = \theta_1$$

d'où :

$$u^2 = \frac{2\alpha}{\beta} \left[(\theta - \theta_1) - \frac{\gamma}{\beta} \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) \right] \quad (43)$$

u^2 doit évidemment être positif c'est-à-dire :

$$\frac{\theta - \theta_1}{\beta} - \frac{\gamma}{\beta^2} \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) > 0$$

ou puisque $\frac{\gamma}{\beta^2}$ est positif :

$$\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\gamma} > \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right)$$

Si nous retranchons à chaque membre de cette inégalité $\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma}$ il vient :

$$\frac{\beta^2 \theta_1 (\theta - \theta_1)}{\gamma (\beta \theta_1 + \gamma)} > \text{Log} \left(1 + \frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) - \frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma}$$

Le premier membre est toujours positif ou nul tandis que le second de la forme $\text{Log} (1 + x) - x$ en posant $x = \frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma}$ est toujours négatif ou nul.

L'inégalité est donc toujours vérifiée et u^2 est positif tandis que $u = \frac{d\theta}{dz}$ doit être négatif. On a donc :

$$u = - \sqrt{\frac{2 \alpha \gamma}{\beta^2} \left(\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\gamma} - \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) \right)} \quad (44)$$

L'équation différentielle ainsi ramenée au 1er ordre s'écrit donc :

$$dz = - \frac{d\theta}{\sqrt{\frac{2 \alpha \gamma}{\beta^2} \left(\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\gamma} - \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) \right)}}$$

d'où :

$$z + \text{cte} = - \int \frac{d\theta}{\sqrt{\frac{2 \alpha \gamma}{\beta^2} \left(\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\gamma} - \text{Log} \left(\frac{\beta \theta + \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) \right)}} \quad (45)$$

Dans le cas général, cette équation ne peut pas être intégrée directement. Dans des cas particuliers, moyennant certaines approximations nous avons pu effectuer une résolution approchée que nous présenterons tout d'abord. La résolution numérique de l'équation dans le cas général serait possible à l'aide d'un ordinateur. Cependant l'étude de l'ensemble du problème en faisant varier les différents paramètres serait très compliquée ; l'utilisation d'une calculatrice analogique nous a semblé préférable.

b) Résolution approchée

α) Si $\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma}$ est petit devant 1, il est possible de prendre pour le logarithme de l'équation (45) un développement limité au 1er terme.

L'équation (45) devient alors :

$$z + \text{cte} = - \left(\frac{\beta \theta_1 + \gamma}{2 \alpha \theta_1} \right)^{1/2} \int \frac{d\theta}{\sqrt{\theta - \theta_1}} \quad (46)$$

La résolution donne donc en tenant compte des conditions aux limites : ($\theta = \theta_1$ pour $z = 1$) :

$$\theta - \theta_1 = \frac{\alpha \theta_1}{2 (\beta \theta_1 + \gamma)} (1 - z)^2 \quad (47)$$

L'approximation faite est toujours valable lorsque θ est voisin de θ_1 . Elle est donc applicable pour expliquer ce qui se passe au voisinage du fond d'un pore. Lorsque la vitesse de réaction est très lente, θ_1 reste voisin de 1 et le développement limité est valable pour tout le pore. Il en est de même lorsque β est petit devant γ . Dans ces deux derniers cas, il est encore valable à l'entrée du pore où $\theta = 1$ pour $z = 0$.

L'équation (47) devient alors :

$$1 - \theta_1 = \frac{\alpha \theta_1}{2 (\beta \theta_1 + \gamma)} \quad (48)$$

Cette relation définit donc la valeur de θ_1 .

β) Pour des valeurs plus élevées de $\frac{\beta (\theta - \theta_1)}{\beta \theta_1 + \gamma}$ il est nécessaire de pousser le développement limité à son 2ème terme.

L'équation (45) devient alors :

$$z + \text{cte} = - \int \frac{d\theta}{\sqrt{\alpha \gamma \left(\left(\frac{\theta - \theta_1}{\beta \theta_1 + \gamma} \right)^2 + 2 \frac{\theta_1}{\gamma} \left(\frac{\theta - \theta_1}{\beta \theta_1 + \gamma} \right) \right)}} \quad (49)$$

La résolution de cette équation en tenant compte des conditions aux limites ($\theta = \theta_1$ pour $z = 1$) conduit à la relation :

$$(\theta - \theta_1) = \theta_1 \left(\frac{\beta \theta_1 + \gamma}{\gamma} \right) \left\{ \text{Ch} \left[(1 - z) \sqrt{\frac{\alpha \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma}} \right] - 1 \right\} \quad (50)$$

On obtient alors une forme analogue à celle donnée par WHEELER (14) dans le cas où la réaction est d'ordre 1.

γ) Un autre mode de résolution approchée consiste à écrire l'équation différentielle (37) sous la forme :

$$y'' = a - \frac{b}{y} \quad (51)$$

$$\text{ou} \quad y (a - y'') = b \quad (51 \text{ bis})$$

$$\text{en posant } y = \theta + \frac{\gamma}{\beta}, \quad a = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{et} \quad b = \frac{\alpha\gamma}{\beta^2}$$

On remplace alors y par un développement limité au voisinage d'un point d'abscisse z_0 en posant $Z = z - z_0$.

$$\text{On a : } y = A_0 + A_1 Z + A_2 Z^2 + A_3 Z^3 + A_4 Z^4 + A_5 Z^5 + A_6 Z^6 + \dots \quad (52)$$

On calcule les dérivées y' et y'' :

$$y' = A_1 + 2 A_2 Z + 3 A_3 Z^2 + 4 A_4 Z^3 + 5 A_5 Z^4 + 6 A_6 Z^5 + \dots \quad (53)$$

$$y'' = 2 A_2 + 6 A_3 Z + 12 A_4 Z^2 + 20 A_5 Z^3 + 30 A_6 Z^4 + \dots \quad (54)$$

En portant ces valeurs de y et y'' dans l'équation (51 bis) et puisque cette relation doit être vérifiée quel que soit Z, en identifiant à 0 les coefficients des différentes puissances de Z, nous obtenons entre les coefficients les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} (a) \quad & A_0 (a - 2 A_2) = b \\ (b) \quad & A_1 (2 A_2 - a) + 6 A_0 A_3 = 0 \\ (c) \quad & A_2 (2 A_2 - a) + 6 A_1 A_3 + 12 A_0 A_4 = 0 \\ (d) \quad & A_3 (2 A_2 - a) + 6 A_2 A_3 + 12 A_1 A_4 + 20 A_0 A_5 = 0 \\ (e) \quad & A_4 (2 A_2 - a) + 6 A_3^2 + 12 A_2 A_4 + 20 A_1 A_5 + 30 A_0 A_6 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

On en déduit les valeurs de chacun des coefficients :

$$\begin{aligned}
 (a) \quad A_2 &= \frac{aA_0 - b}{2 A_0} \\
 (b) \quad A_3 &= \frac{bA_1}{6 A_0^2} \\
 (c) \quad A_4 &= \frac{b}{24 A_0^3} \left(aA_0 - b - 2 A_1^2 \right) \\
 (d) \quad A_5 &= \frac{bA_1}{120 A_0^4} \left(-6 aA_0 + 7b + 6 A_1^2 \right) \\
 (e) \quad A_6 &= \frac{b}{720 A_0^5} \left(13 aA_0 b + 36 aA_0 A_1^2 \right. \\
 &\quad \left. - 6 a^2 A_0^2 - 7b^2 - 24 A_1^4 - 46 bA_1^2 \right)
 \end{aligned} \tag{56}$$

On peut ainsi exprimer les coefficients du développement à partir des deux coefficients A_0 et A_1 qui dépendent des conditions aux limites. A_0 est la valeur de y à l'origine et A_1 la valeur de y' en ce point. Si l'on choisit pour origine de z le point où la dérivée y' est nulle ($A_1 = 0$) c'est-à-dire le fond du pore les valeurs des coefficients sont alors:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_3 = A_5 = 0 \\
 A_2 &= \frac{aA_0 - b}{2! A_0} \\
 A_4 &= \frac{b (aA_0 - b)}{4! A_0^3} \\
 A_6 &= \frac{b (aA_0 - b) (-6 aA_0 + 7b)}{6! A_0^5}
 \end{aligned} \tag{57}$$

On pouvait prévoir le fait que les coefficients impairs seraient nuls puisque la fonction doit être symétrique par rapport au milieu d'un pore de longueur $2L$, ouvert à ses deux extrémités. Pour l'origine de Z , $z_0 = 1$ et si l'on exprime y en fonction de z on obtient la relation suivante :

$$y = A_0 + \frac{aA_0 - b}{2! A_0} (z - 1)^2 + \frac{b (aA_0 - b)}{4! A_0^3} (z - 1)^4 + \frac{b (aA_0 - b) (-6 aA_0 + 7b)}{6! A_0^5} (z - 1)^6 + / \dots \quad (58)$$

Remarquons que pour $z = 1$,

$$\theta = \theta_1 \quad \text{et} \quad y = \theta_1 + \frac{b}{a} = A_0 \quad (59)$$

D'où pour θ :

$$\theta = \theta_1 + \frac{a \theta_1}{\theta_1 + b/a} \left(\frac{(z - 1)^2}{2!} + \frac{b}{A_0^2} \frac{(z - 1)^4}{4!} + \frac{b (b - 6 a \theta_1)}{A_0^4} \frac{(z - 1)^6}{6!} + \dots \right) \quad (60)$$

C'est-à-dire en tenant compte des valeurs de a et b :

$$\theta - \theta_1 = \frac{\alpha \theta_1}{\beta \theta_1 + \gamma} \left(\frac{(z - 1)^2}{2!} + \frac{\alpha \gamma}{(\beta \theta_1 + \gamma)^2} \frac{(z - 1)^4}{4!} + \frac{\alpha^2 \gamma}{(\beta \theta_1 + \gamma)^4} (\gamma - 6 \beta \theta_1) \frac{(z - 1)^6}{6!} + \dots \right) \quad (61)$$

δ) Calcul de θ_1

Les résolutions approchées de l'équation différentielle (37) conduisent à des expressions contenant une constante θ_1 qu'il faut calculer à partir de la valeur de θ en un point du pore (par exemple, $\theta = 1$ pour $z = 0$). On obtient donc une équation donnant θ_1 . La valeur ainsi déterminée sera d'autant plus exacte que l'expression de θ est valable sur un plus grand domaine. Examinons donc le calcul de θ_1 dans les différents cas.

- θ est donné par la relation (47) (parabole).

θ_1 satisfait à l'équation (48) que l'on peut écrire :

$$(1 - \theta_1) = \frac{a \theta_1}{2 (m + \theta_1)} \quad (62)$$

On obtient une équation du second degré dont la résolution ne présente pas de difficultés ; il convient de prendre pour θ_1 la racine comprise entre 0 et 1.

- θ est donné par la relation (50) (chaînette).

θ_1 satisfait alors à l'équation suivante :

$$1 - \theta_1 = \theta_1 \cdot \frac{(\beta \theta_1 + \gamma)}{\gamma} \cdot \left(\text{Ch} \left[\sqrt{\frac{\alpha \gamma}{\beta \theta_1 + \gamma}} \right] - 1 \right) \quad (63)$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\theta_1 = \frac{m + \theta_1^2}{m + \theta_1} \cdot \text{Ch} \sqrt{\frac{1}{\frac{b}{m + \theta_1}}} \quad (64)$$

Il est possible de résoudre cette équation par itération soit sous la forme (63) soit sous la forme (64) suivant la valeur de θ_1 .

- θ est donné par la relation (61) (développement limité).

En faisant $\theta = 1$ et $z = 0$ dans la relation (61) on obtient :

$$(1 - \theta_1) = \frac{\alpha \theta_1}{\beta \theta_1 + \gamma} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\alpha \gamma}{4! (\beta \theta_1 + \gamma)^2} + \frac{\alpha^2 \gamma (\gamma - 6 \beta \theta_1)}{6! (\beta \theta_1 + \gamma)^4} \right\} \quad (65)$$

Cette équation donnant θ_1 peut s'écrire :

$$\theta_1 = \frac{(1 - \theta_1) (m + \theta_1)}{a \left\{ \frac{1}{2} + \frac{b}{4! (m + \theta_1)^2} + \frac{ab (m - 6 \theta_1)}{6! (m + \theta_1)^4} \right\}} \quad (66)$$

Elle peut se résoudre par itération soit sous la forme (65) soit sous la forme (66) suivant la valeur de θ_1 .

c) Résolution à l'aide d'une calculatrice analogique

Il est possible d'effectuer la résolution de l'équation différentielle (37) ou (51) à l'aide d'une calculatrice analogique. Il est alors nécessaire que les coefficients et les valeurs prises par les fonctions restent bornés ; il convient donc de faire les changements de variables appropriés. Nous poserons donc :

$$Y = ky \quad \text{et} \quad X = k'x \quad (67)$$

d'où

$$Y' = \frac{k}{k'} y' \quad (68) \quad \text{et} \quad Y'' = \frac{k}{k'^2} y'' \quad (69)$$

L'équation (51) devient donc :

$$\frac{k'^2}{k} Y'' = a - \frac{bk}{Y} \quad \text{ou} \quad Y'' = \frac{ka}{k'^2} - \frac{k^2 b}{k'^2 Y} \quad (70)$$

C'est-à-dire :

$$Y'' = A - \frac{B}{Y} \quad (71)$$

en posant :

$$A = \frac{ka}{k'^2} \quad (72)$$

$$B = \frac{k_b^2}{k'^2}$$

Cette équation est donc de la même forme que l'équation (51) mais avec d'autres coefficients. Ceci montre également que connaissant une solution de l'équation (51) pour un couple de valeurs a et b, il est possible de calculer la solution de cette équation pour un autre couple de valeurs compte tenu des relations (72).

d) Comparaison des résultats

Les figures 25 et 26 donnent à titre d'exemple pour deux groupes de paramètres nettement différents d'une part la solution exacte obtenue avec la calculatrice analogique et d'autre part les solutions approchées obtenues par les différentes formules. On remarque que dans les deux cas présentés ici la formule (47) (parabole) ne représente qu'une approximation très grossière des phénomènes. Les relations (50) (chaînette) et (61) (développement limité) sont sensiblement équivalentes. Elles représentent beaucoup mieux les phénomènes surtout dans le cas où l'inhibition n'est pas trop forte (Figure 26).

La figure 27 représente un ensemble de résultats obtenus à l'aide de la calculatrice analogique pour différentes valeurs des coefficients a et b correspondant à des inhibitions plus ou moins fortes et à des vitesses de réaction plus ou moins rapides. La résolution de l'équation différentielle (37) nous a permis d'établir les profils de concentrations le long d'un pore dont la connaissance nous permettra de déduire les profils des vitesses de gazéification.

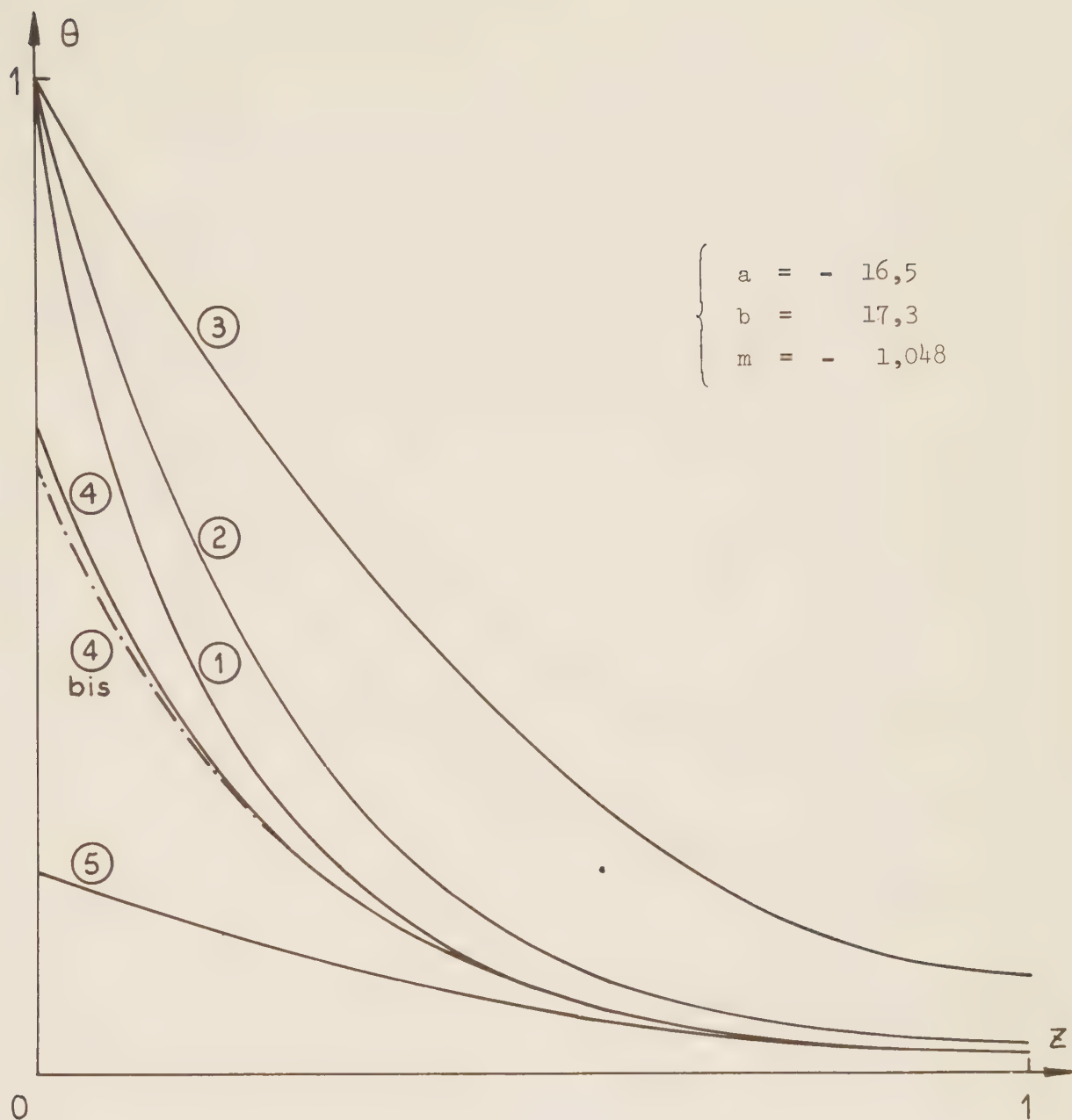


FIGURE 25 : Comparaison des modes de résolution.
 Courbes $\theta = f(z)$ correspondant à une inhibition forte.

- (1) Calculatrice analogique.
- (2) Relation (50) (chaînette) où θ_1 est calculé par itération.
- (3) Relation (47) (parabole) où θ_1 est déduit de la relation (62).
- (4) Relation (50) (chaînette).
- (4 bis) Relation (61) (développement limité).
- (5) Relation (47) (parabole).

Les courbes (4), (4 bis), (5), ont été tracées en prenant pour θ_1 la valeur donnée par la calculatrice analogique (Courbe 1).

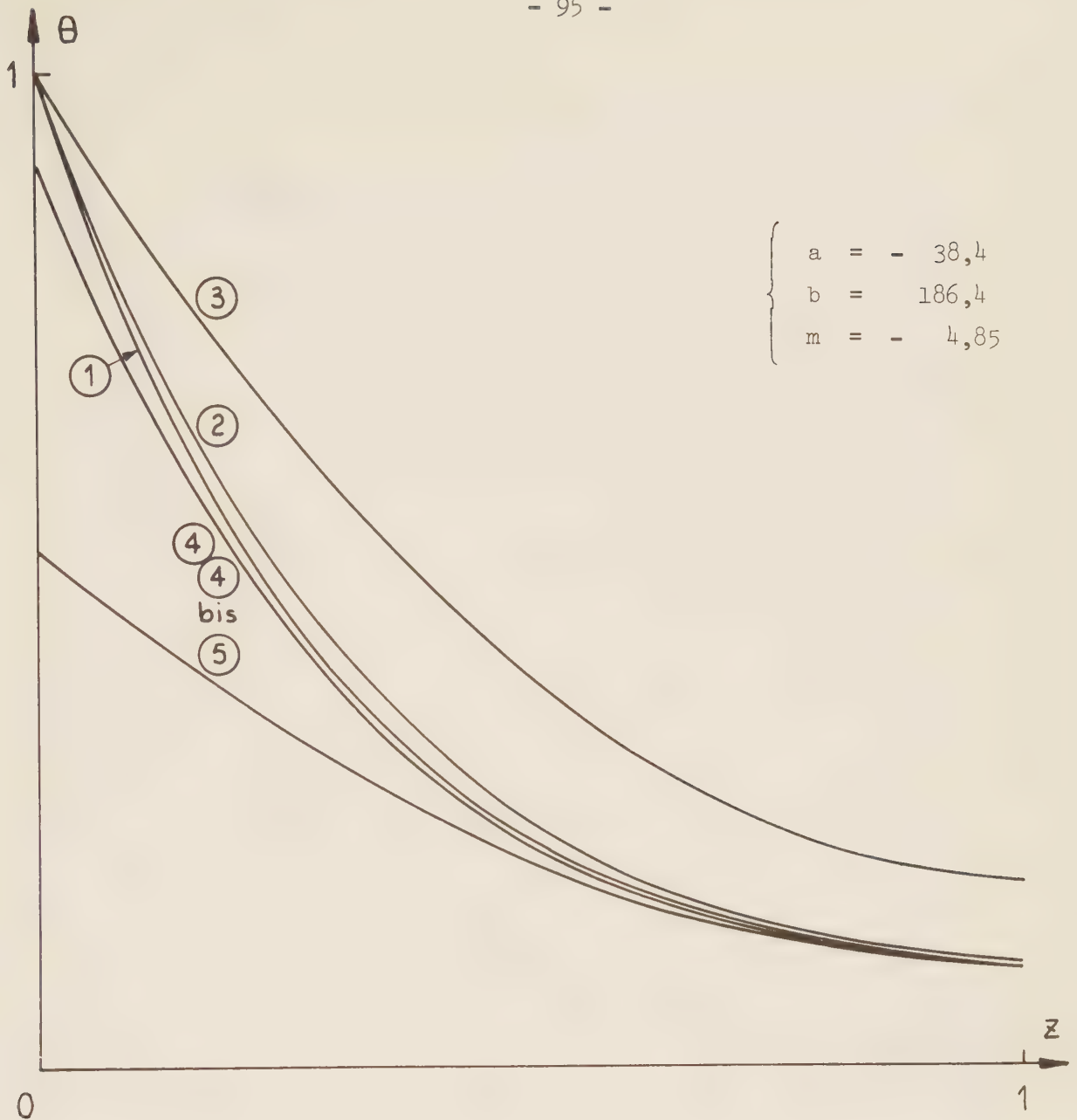


FIGURE 26 : Comparaison des modes de résolution.

Courbes $\theta = f(z)$ correspondant à une inhibition faible.

(1) Calculatrice analogique.

(2) Relation (50) (chaînette) où θ_1 est calculé par itération.

(3) Relation (47) (parabole) où θ_1 est déduit de la relation (62).

(4) Relation (50) chaînette).

(4 bis) Relation (61) (développement limité).

(5) Relation (47) (parabole).

Les courbes (4), (4 bis), (5) ont été tracées en prenant pour θ_1 la valeur donnée par la calculatrice analogique (Courbe 1).

Les courbes (4) et (4 bis) sont confondues.

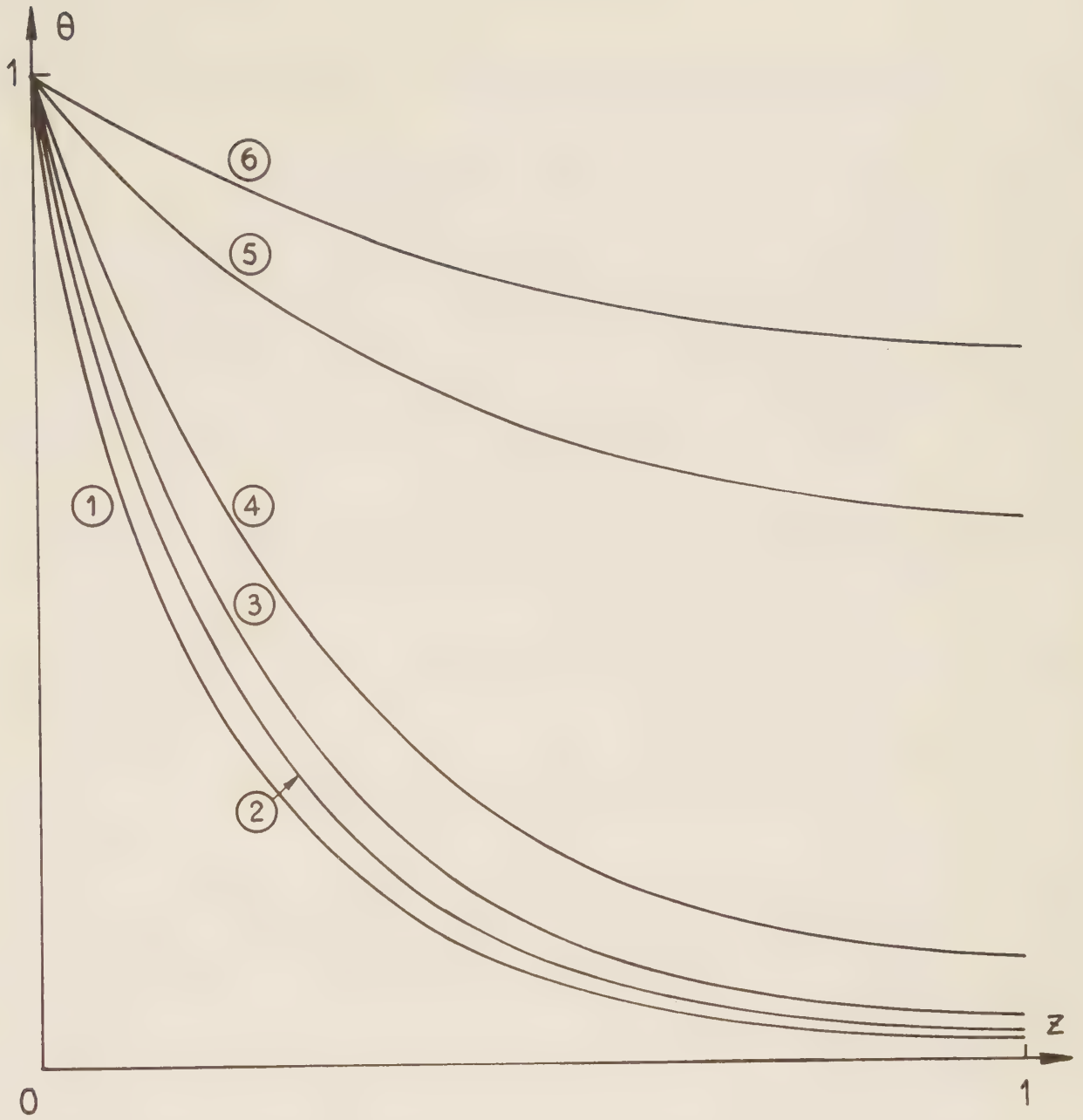


FIGURE 27 : Profils des concentrations $\theta = f(z)$ (calculatrice analogique) pour différentes valeurs des paramètres :

(1) $\begin{cases} a = - 16,5 \\ b = 17,3 \\ m = - 1,048 \end{cases}$	(2) $\begin{cases} a = - 20,5 \\ b = 29,0 \\ m = - 1,414 \end{cases}$	(3) $\begin{cases} a = - 26,8 \\ b = 59,4 \\ m = - 2,216 \end{cases}$
(4) $\begin{cases} a = - 38,4 \\ b = 186,4 \\ m = - 4,85 \end{cases}$	(5) $\begin{cases} a = - 0,595 \\ b = 0,634 \\ m = - 1,065 \end{cases}$	(6) $\begin{cases} a = - 0,444 \\ b = 0,616 \\ m = - 1,387 \end{cases}$

5) ETABLISSEMENT DU PROFIL DES VITESSES. APPLICATION A L'ACTIVATION.

L'évolution du rapport R défini au paragraphe 3 - γ) en fonction de la distance à l'entrée du pore est représentée sur les figures 28 et 29. C'est donc le profil des vitesses le long du pore, la vitesse à l'entrée étant prise pour unité. On remarque que ce rapport R varie beaucoup plus que le rapport correspondant θ des concentrations. A titre d'exemple nous envisagerons le cas d'une réaction rapide et d'une réaction lente, lorsqu'elles sont fortement inhibées d'une part et faiblement inhibées d'autre part.

a) La réaction est fortement inhibée par les produits formés

Les profils des vitesses sont alors représentés par les courbes de la figure 28.

$\alphaLa vitesse de réaction est rapide$

Ce cas se rencontre lorsque " a " est grand. Le profil des vitesses est alors représenté par la courbe 1 si le produit formé joue un rôle inhibiteur important (m voisin de -1). On constate que la vitesse diminue très rapidement. A une profondeur qui n'est que de 10 % de la profondeur totale la vitesse est déjà tombée au $1/20$ de sa valeur initiale. Ceci montre que dans ces conditions les $9/10$ de la longueur du pore ne sont pratiquement pas activés. L'adjonction au mélange réactionnel des gaz produits par la réaction permet d'augmenter la valeur absolue du paramètre m . Le profil des vitesses, se rapproche de celui de la courbe 2 ; la vitesse de réaction varie beaucoup moins le long du pore ; il faut atteindre 40 % de la profondeur totale pour que la vitesse tombe au $1/20$ de sa valeur initiale. L'attaque du solide se fait plus en profondeur ; l'activation est meilleure. Dans l'exemple considéré, on remarque cependant que l'uniformité de l'attaque est encore loin d'être réalisée parce que la vitesse de la réaction est rapide.

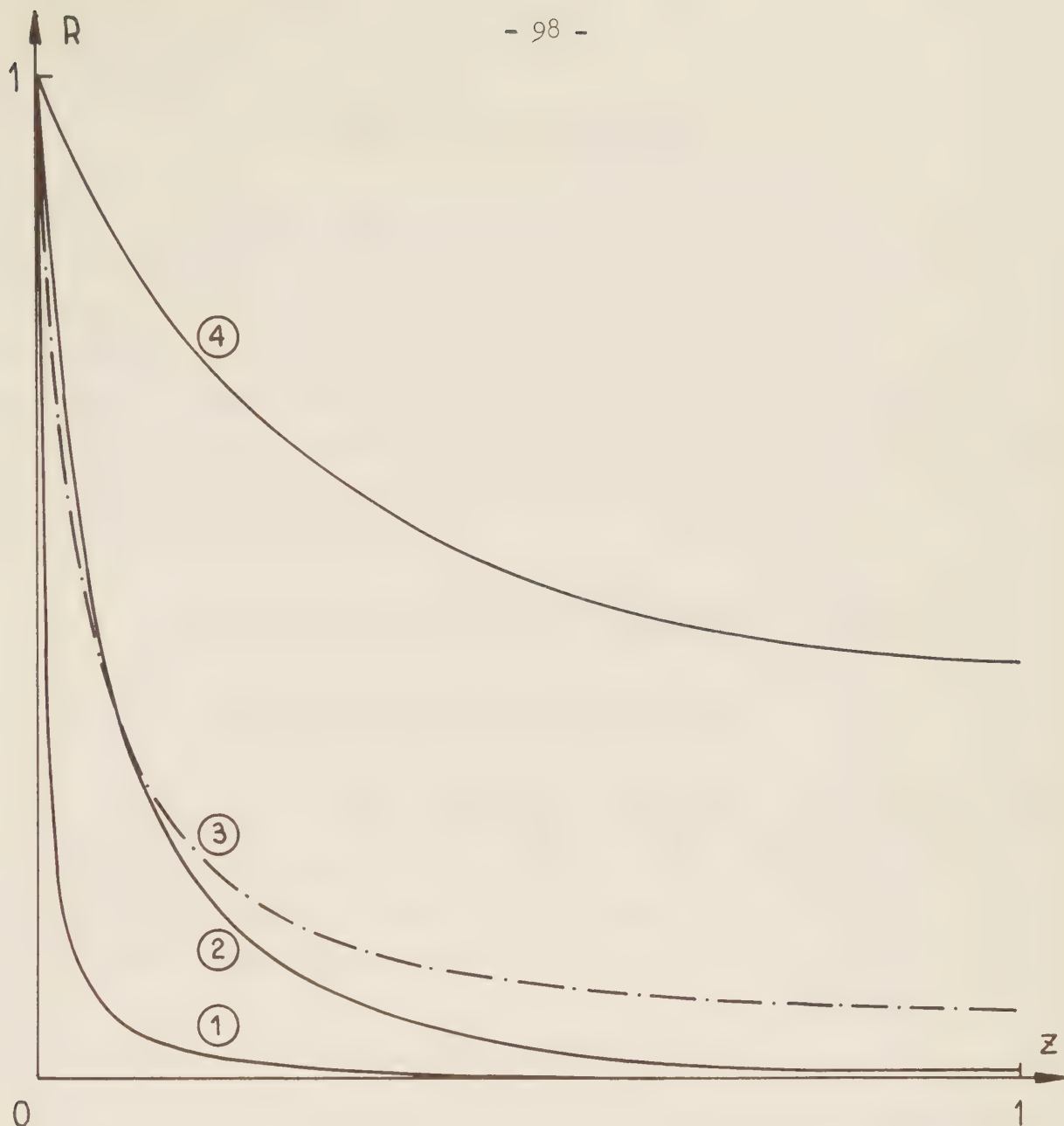


FIGURE 28 : Profil des vitesses $R = f(z)$ pour les valeurs des paramètres correspondant aux courbes de la figure 27.

$$(1) \begin{cases} a = -16,5 \\ b = 17,3 \\ m = -1,048 \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} a = -20,5 \\ b = 29,0 \\ m = -1,414 \end{cases}$$

$$(3) \begin{cases} a = -0,595 \\ b = 0,634 \\ m = -1,065 \end{cases}$$

$$(4) \begin{cases} a = -0,444 \\ b = 0,616 \\ m = -1,387 \end{cases}$$

Cas d'inhibition forte.

β) La vitesse de réaction est lente

Le paramètre "a" est alors petit. Si par exemple la vitesse est alors 25 fois plus faible que dans le cas précédent, les autres paramètres ne variant pas, le profil des vitesses est représenté par la courbe 3, qui est voisine de la courbe 2. L'adjonction au mélange réactionnel des gaz produits par la réaction permet d'augmenter la valeur absolue du paramètre m. Une variation de ce paramètre du même ordre de grandeur que précédemment permet de passer à la courbe 4. On constate donc une amélioration très sensible des conditions d'activation.

b) La réaction est faiblement inhibée par les produits formés

α) La vitesse de réaction est rapide

La figure 29 donne l'évolution du profil des vitesses lorsque les produits formés sont des inhibiteurs faibles de la réaction. On remarque que dans les exemples considérés qui correspondent à des vitesses de réaction rapide il faut une variation importante du paramètre m pour entraîner une variation sensible du profil des vitesses.

β) La vitesse de réaction est lente

Lorsque la vitesse est lente et que la réaction est faiblement inhibée, les vitesses sont sensiblement les mêmes en tous les points du pore et ceci quelles que soient les conditions, il ne faut donc pas s'attendre à une modification sensible des résultats de l'activation par adjonction des produits de la réaction au mélange réactionnel. Par contre la valeur absolue de la vitesse de gazéification pourra être affectée.

6) CONCLUSIONS

Cette étude théorique nous a montré que le profil des vitesses dans un pore dépend d'un paramètre m où interviennent le coefficient stoechiométrique de la réaction, le rapport des coefficients de diffusion du réactif et des produits inhibiteurs formés et une constante k_2 qui caractérise

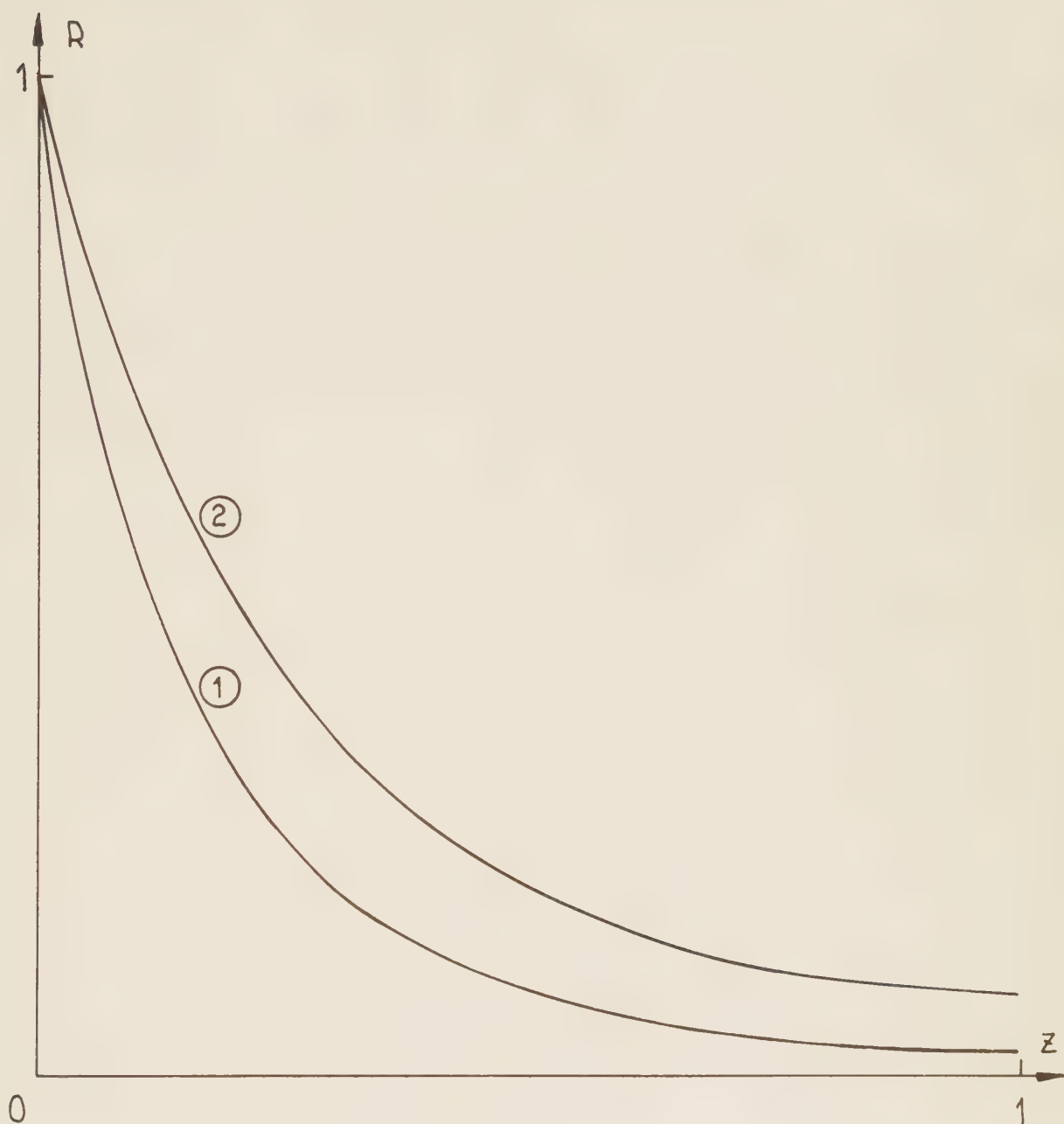


FIGURE 29 : Profil des vitesses $R = f(z)$ pour les valeurs des paramètres correspondant aux courbes de la figure 27.

$$(1) \begin{cases} a = - 26,8 \\ b = 59,4 \\ m = - 2,216 \end{cases} \quad (2) \begin{cases} a = - 38,4 \\ b = 186,4 \\ m = - 4,85 \end{cases}$$

Cas d'inhibition faible.

le pouvoir inhibiteur de ces produits. Le paramètre m est négatif et inférieur à -1 si les produits formés sont inhibiteurs. Il est possible de prévoir le profil des vitesses si l'on peut calculer le paramètre m .

Plus les produits sont inhibiteurs, plus m est proche de -1 , plus la diminution de la vitesse dans le pore est rapide et moins la surface développée est grande.

Par ailleurs nous avons montré qu'il est possible d'augmenter la valeur absolue du paramètre m et d'espérer ainsi obtenir une surface développée plus grande en ajoutant au mélange réactionnel les produits formés dans la réaction. Une étude expérimentale nous permettra de vérifier la validité de ces conclusions.

C H A P I T R E V I I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

ETUDE EXPERIMENTALE DU ROLE DE L'INHIBITION

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L'étude expérimentale que nous avons entreprise nous a permis de vérifier les conclusions du calcul précédent. Elle a porté principalement sur deux échantillons de coke (T et A) que nous avons gazéifié par des mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$ et $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Le comportement de ces deux échantillons s'est révélé assez différent ainsi que nous le verrons. Nous examinerons successivement les résultats obtenus sur chacun d'eux.

A - ACTIVATION DU COKE T

1) LA GAZEIFICATION PAR CO_2 OU DES MELANGES $\text{CO} - \text{CO}_2$

Cette étude a été effectuée en utilisant comme gaz réagissant soit CO_2 pur soit des mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$ contenant 6 et 10 % de CO. La réaction, réalisée à des températures de 900 à 1000 °C est arrêtée à une usure de 30 % qui correspond sensiblement au maximum de la courbe surface vs usure. Sur les échantillons ainsi obtenus on détermine les aires B.E.T. accessibles à l'azote à - 195 °C. La présence de CO ne modifie pratiquement pas la position du maximum mais ralentit notablement la vitesse de réaction. La figure 30 donne l'évolution en fonction de l'usure de la vitesse spécifique de gazéification dans les différentes conditions opératoires. L'influence inhibitrice de CO apparaît nettement quelle que soit la température de réaction. L'allure des courbes de réactivité n'est pas sensiblement modifiée par l'addition de CO. Le tableau IX montre que les surfaces développées à 30 % d'usure varient assez largement avec les conditions expérimentales. Il en est de même du volume poreux.

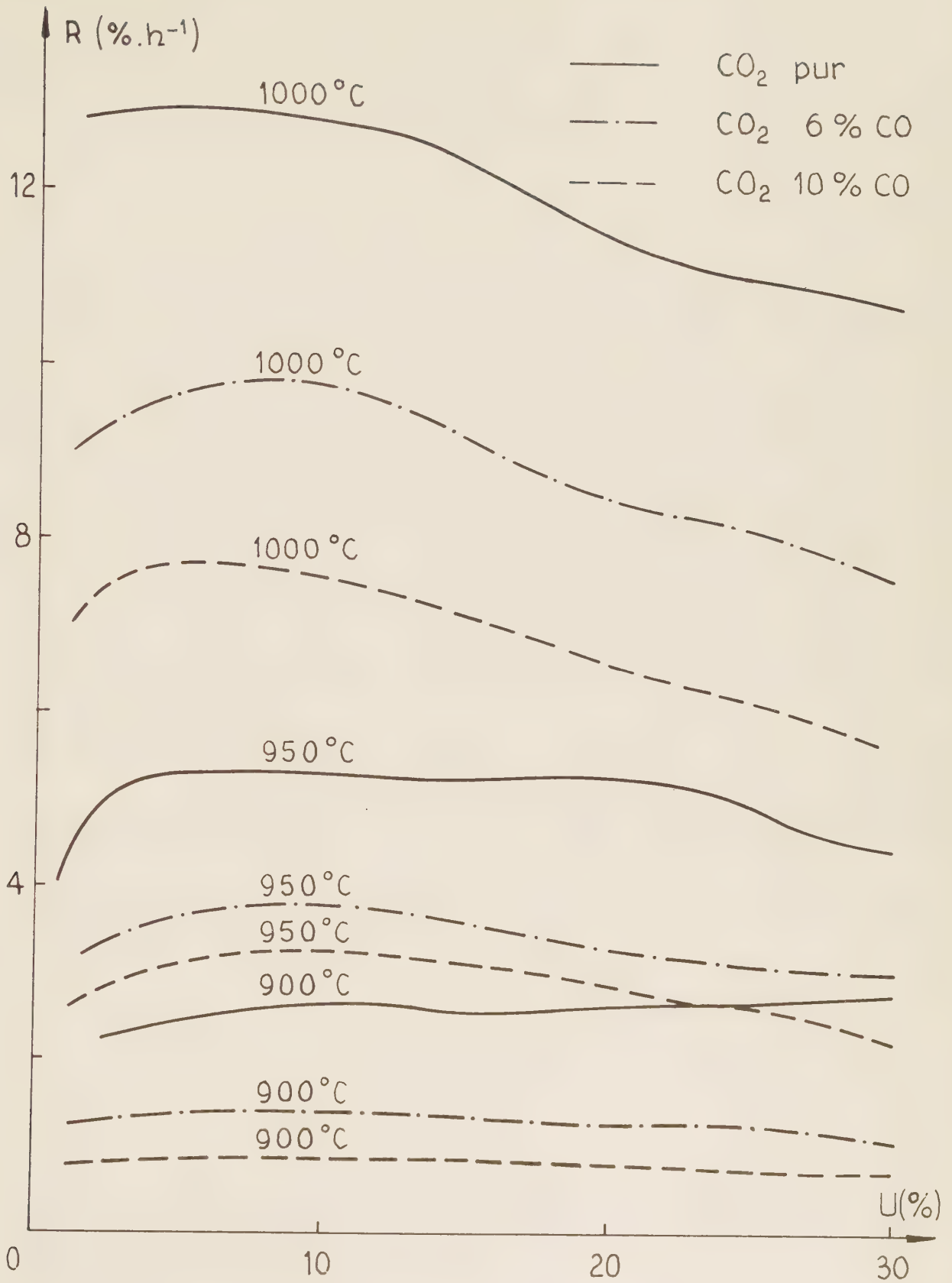


FIGURE 30 : Influence de CO sur la réactivité du coke T vis-à-vis de CO_2 .

TABEAU IX

Température	Composition du gaz réactif	Surface B.E.T. (m ² /g)	V _{ads.} (p/p _o =0,96) cc/g	Volume poreux* (cc/gx10 ³)
1000 °C	CO ₂ pur	41,5	20,4	31,6
	CO ₂ + 6% CO	46	22,7	35,1
	CO ₂ + 10% CO	53	25,9	40,0
950 °C	CO ₂ pur	48	23,7	36,7
	CO ₂ + 6% CO	65,5	29,7	45,9
	CO ₂ + 10% CO	67,5	31,6	48,8
900 °C	CO ₂ pur	58	23,7	36,7
	CO ₂ + 6% CO	85	34,5	53,4
	CO ₂ + 10% CO	103	43,6	67,4
850 °C	CO ₂ pur	67	26,1	40,3

*correspondant aux pores de diamètre inférieur à 500 Å

Afin de suivre plus commodément l'évolution de la surface et de la porosité, nous avons porté dans le tableau X les rapports de la surface et du volume poreux développés en présence d'oxyde de carbone aux valeurs de ces mêmes grandeurs obtenues lors des activations par CO₂ pur.

TABLEAU X

Gaz	Rapports des	1000 °C	950 °C	900 °C
6 % CO	Surfaces	1,11	1,36	1,46
	Volumes	1,11	1,25	1,45
	Poreux			
10 % CO	Surfaces	1,28	1,40	1,77
	Volumes	1,27	1,33	1,83
	Poreux			

Ces rapports évoluent de manière très semblable dans les différentes conditions opératoires. Il est cependant surprenant de constater que par addition de CO la surface varie plus à 900 °C qu'à 1000 °C.

Ces résultats peuvent s'interpréter à partir des conclusions de l'étude théorique faite au chapitre précédent. Nous avons vu que le profil des vitesses dépend d'un paramètre m donné par la relation :

$$m = \frac{1 + k_2 c_{T_0}}{k_3 - nk_2 D_A/D_B} \cdot \frac{1}{c_{A_0}} + \left(\frac{n D_A}{D_B} - 1 \right) \frac{k_2}{k_3 - nk_2 D_A/D_B} \quad (40)$$

Dans la réaction considérée, k_3 est petit devant k_2 puisque la vitesse diminue notablement si l'on remplace dans le mélange réactionnel quelques % de CO_2 par du CO.

En tenant également compte que $n D_A/D_B$ vaut 1,6, on peut donc en première approximation écrire :

$$m = - 0,625 \frac{c_{T_0}}{c_{A_0}} \left(1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}} \right) - 0,375 \quad (73)$$

Pour connaître m il faut donc déterminer $k_2 c_{T_0}$.

Pour cela nous avons étudié l'évolution de la vitesse de réaction par unité de surface en fonction de la teneur en CO du mélange réactionnel.

En l'absence de CO, la vitesse $v_o = k_1 c_{A_0} = k_1 c_{T_0}$ dans l'hypothèse où k_3 est petit puisque $c_{B_0} = 0$.

Lorsque la réaction est inhibée, la vitesse devient :

$$v_i = \frac{k_1 c_{A_0}}{1 + k_2 c_{B_0}} = \frac{k_1 c_{A_0}}{1 + k_2 (c_{T_0} - c_{A_0})}$$

$$\frac{v_o}{v_i} = \frac{1 + k_2 (c_{T_0} - c_{A_0})}{c_{A_0}/c_{T_0}} \quad (74)$$

$$k_2 c_{T_0} = \frac{v_i c_{A_0} - v_i c_{T_0}}{v_i (c_{T_0} - c_{A_0})} \quad (75)$$

$$1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}} = \frac{1 - v_i/v_o}{1 - \frac{v_i}{v_o} \frac{c_{T_0}}{c_{A_0}}} \quad (76)$$

Le rapport v_i/v_o qui figure dans la formule (76) n'est pas directement accessible expérimentalement. En effet, il est impossible d'éliminer

l'influence de la porosité sur la vitesse de réaction. Ce que l'on peut calculer c'est le rapport $\frac{v_i^*}{v_o^*}$ des vitesses moyennes par m^2 (Tableau XI). Ce rapport est lié au précédent par la relation :

$$\frac{v_i^*}{v_o^*} = \frac{v_i}{v_o} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_o} \quad (77)$$

η_i et η_o étant les facteurs d'efficacité de la surface lorsque le mélange réactionnel ne contient pas d'inhibiteur (η_o) et lorsqu'il en contient (η_i). La surface développée étant plus grande dans le cas de l'inhibition il s'en suit que η_i/η_o est plus grand que 1. Il devient égal à 1 en régime chimique où la porosité n'intervient plus pour gêner l'accès des gaz. Lorsque la température varie η_i et η_o varient dans le même sens. Il y a donc une certaine compensation de la variation du rapport. En première approximation nous remplacerons dans la formule (76) $\frac{v_i}{v_o}$ par $\frac{v_i^*}{v_o^*}$ qui est plus grand. Il est facile de voir que la valeur de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$ ainsi trouvée est une valeur par excès.

TABLEAU XI

Rapport $\frac{v_i^*}{v_o^*}$ des vitesses de réaction par m^2 avec CO_2 pour différentes températures et différentes teneurs en CO du mélange réactionnel (coke usé à 30 %).

Température °C → ↓ % CO	900	950	1000
6	0,253	0,448	0,667
10	0,130	0,310	0,434

Nous donnons dans le tableau XII, les valeurs de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$ ainsi calculées à partir des résultats du tableau XI.

TABLEAU XII

Valeurs de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$ dans les différentes conditions expérimentales
(coke usé à 30 %).

Température °C → ↓ % de CO	900	950	1000
6	1,02 ₂	1,05 ₃	1,14 ₄
10	1,01 ₆	1,05 ₂	1,09 ₂
Moyennes	1,01 ₉	1,05 ₂	1,11 ₈

Ceci conduit, en appliquant la relation (73), aux valeurs de m figurant dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Valeurs de m dans différentes conditions expérimentales
(coke usé à 30 % par CO₂).

Température °C → ↓ % de CO	900	950	1000
0	- 1,01 ₂	- 1,03 ₂	- 1,07 ₄
6	- 1,05 ₂	- 1,07 ₅	- 1,11 ₈
10	- 1,08 ₃	- 1,10 ₆	- 1,15 ₁

Remarque : Les valeurs de m figurant dans le tableau XIII sont des valeurs par excès compte tenu du fait que nous avons remplacé dans la formule (76) $\frac{v_i}{v_o}$ par $\frac{v_i^*}{v_o^*}$. Pour chaque température la valeur réelle de m pour 0 % est comprise entre -1 et la valeur figurant dans le tableau. On voit donc que l'intervalle de variation possible pour m est assez faible, ce qui justifie l'approximation que nous avons faite.

Les valeurs de m restent voisines de -1 , ce qui traduit une forte influence de CO sur l'activation. Le tableau XIII montre que cette influence est plus forte à basse température. Par ailleurs un abaissement de température entraîne une diminution de la vitesse de réaction ; l'influence des deux facteurs conditionnant l'activation se compense alors partiellement. On doit s'attendre, dans la gazéification par CO_2 seul, à une variation assez faible de la surface avec la température. L'adjonction au mélange réactionnel des produits de la réaction diminuera l'influence du CO sur l'activation. L'effet de la diminution de vitesse avec la température sera donc plus sensible. Il y aura donc une plus grande variation de la surface développée. C'est effectivement ce que l'on observe en examinant les résultats du tableau IX.

2) LA GAZEIFICATION PAR H_2O OU DES MELANGES $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$

La gazéification a été effectuée soit par H_2O soit par des mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 50 % d'hydrogène. Comme dans la gazéification par CO_2 , la réaction, réalisée à des températures de 900 à 1000 °C est arrêtée à une usure déterminée et la surface est mesurée par adsorption d'azote. La figure 31 montre l'évolution en fonction de l'usure de la surface spécifique dans différentes conditions opératoires. On constate que la présence d'hydrogène augmente la surface développée. Les courbes passent par un maximum au voisinage de 30 % d'usure. En présence d'hydrogène, la position du maximum est légèrement déplacée vers les fortes usures. On peut remarquer que le maximum est alors extrêmement plat.

Par ailleurs la présence d'hydrogène modifie notablement la vitesse spécifique de gazéification (Figure 32) ce qui montre que l'hydrogène est un inhibiteur de la réaction. Il convient, cependant, de noter que le pourcentage d'hydrogène est ici élevé (50 %) ce qui explique la diminution importante de la vitesse de gazéification. L'effet observé est du même ordre de grandeur que ce que l'on obtient avec seulement 10 % de CO dans la gazéification par CO_2 .

Le tableau XIV donne pour différentes conditions opératoires les valeurs des surfaces développées pour 30 % d'usure et celles des volumes poreux correspondants.

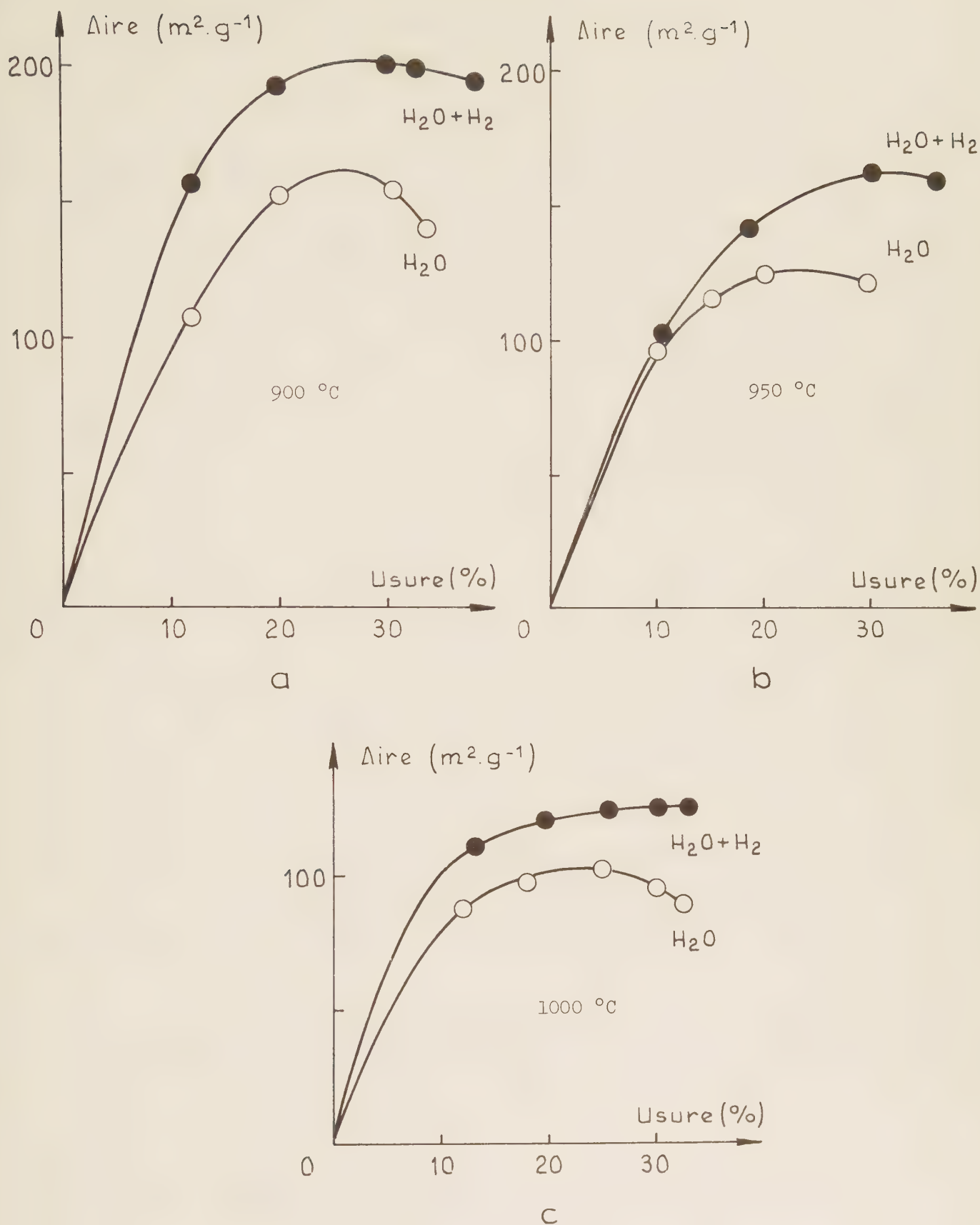


FIGURE 31 : Influence de l'hydrogène sur l'aire B.E.T. du coke T gazéifié par H_2O .

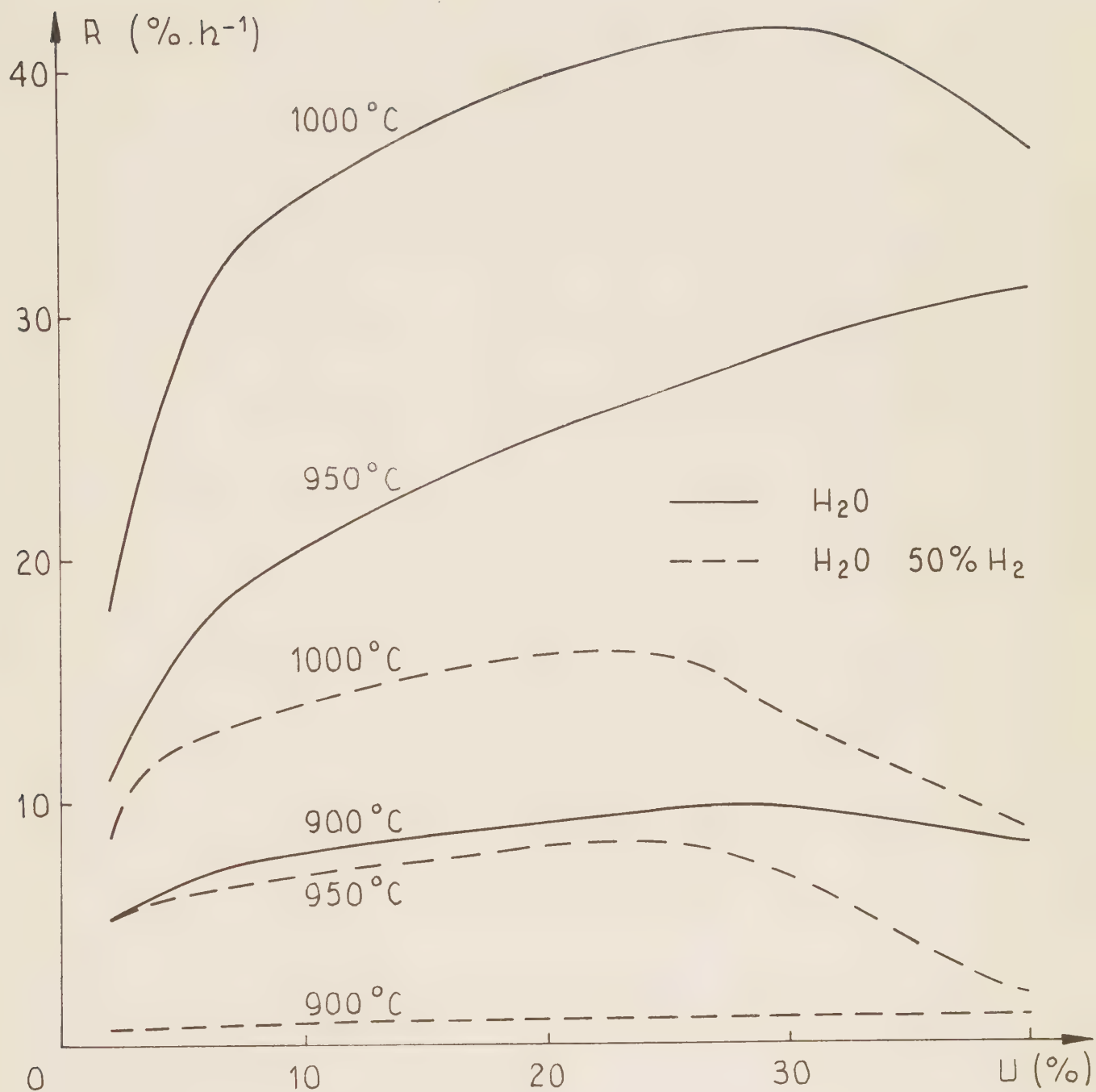


FIGURE 32 : Influence de H_2 sur la réactivité du coke T vis-à-vis de H_2O .

TABLEAU XIV

Température	Composition du gaz réactionnel	Surface B.E.T. ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{ads.}} (p/p_0=0,96)$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Volume poreux* ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \times 10^3$)
1000 °C	H ₂ O	96	43,2	67,0
	H ₂ O + 50% H ₂	126	55,4	85,9
950 °C	H ₂ O	122	53,6	83,0
	H ₂ O + 50% H ₂	161	69,2	107,3
900 °C	H ₂ O	157	68,1	105,5
	H ₂ O + 50% H ₂	202	86,4	133,9

TABLEAU XV

RAPPORTS DES	1000 °C	950 °C	900 °C
Surfaces	1,31	1,32	1,29
Volumes poreux	1,28	1,29	1,27

Les surfaces développées à 30 % d'usure varient assez sensiblement avec les conditions opératoires. Il en est de même des volumes poreux. Pour juger plus commodément de leur évolution, nous avons porté dans le tableau XV les rapports des surfaces et des volumes poreux développés en présence d'hydrogène aux valeurs de ces mêmes grandeurs obtenues lors de la gazéification par la vapeur d'eau seule. Il est remarquable de constater, ici, que ces rapports restent sensiblement constants quelle que soit la température de réaction alors que dans la gazéification par CO₂ ces rapports diminuent très nettement lorsque

la température augmente (tableau X). Par ailleurs, ils sont plus faibles dans l'activation par la vapeur d'eau que dans l'activation par CO_2 . Cette différence s'explique aisément si l'on remarque que dans la gazéification par CO_2 , l'addition de CO au mélange réactionnel a pour effet de diminuer la teneur en CO au fond de pore et donc d'y augmenter la vitesse de réaction. Dans la gazéification par la vapeur d'eau, au contraire, l'augmentation de la teneur en hydrogène, dans le mélange réactionnel, se traduit par une augmentation de la teneur de ce gaz dans l'ensemble du pore et donc une diminution générale de la vitesse de réaction. Pour préciser les phénomènes, il est intéressant de calculer ici encore le paramètre m ; en négligeant k_3 devant k_2 , la relation (40) donnant m s'écrit, sachant que $n \text{ } D_A/D_B = 1/3$:

$$m = - 3 \frac{c_{T_0}}{c_{A_0}} \left(1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}} \right) + 2 \quad (78)$$

Comme précédemment nous remplacerons $\frac{v_i}{v_o}$ par $\frac{v_i^*}{v_o^*}$ dans l'expression de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$ tirée de la formule (76). Cette approximation se justifie par le fait que les produits de réaction sont des inhibiteurs faibles donc η_o et η_i restent assez voisins l'un de l'autre et leur rapport est pratiquement égal à 1. Dans le tableau XVI, on a porté le rapport des vitesses moyennes observées par unité de surface ainsi que la valeur de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$. Ces données ont été déduites de la gazéification effectuée par la vapeur d'eau seule et par un mélange réactionnel contenant 50 % d'hydrogène.

TABLEAU XVI

Rapport des vitesses par m^2 avec H_2O et avec un mélange $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 50 % et valeur correspondante de $1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$. (coke usé à 30 %).

Température (°C)	900	950	1000
$\frac{v_i^*}{v_o^*}$	0,099	0,207	0,313
$1 + \frac{1}{k_2 c_{T_0}}$	1,12 ₃	1,35 ₃	1,83 ₇

Les valeurs de m déduites de ce tableau en appliquant la formule (78) sont portées dans le tableau XVII dans les différentes conditions opératoires.

TABLEAU XVII

Valeurs de m dans différentes conditions expérimentales
(coke usé à 30 % par H_2O).

Température °C → ↓ % de H_2	900	950	1000
0	- 1,37	- 2,06	- 3,5
50	- 4,74	- 6,1	- 9,0

On remarque que les valeurs de m sont ici très différentes et s'écartent notablement de -1. Il faut toutefois rappeler (voir figure 24) que les courbes donnant R en fonction de θ sont d'autant plus écartées les unes des autres pour une même variation de m , que m est plus proche de -1. En-dessous de -2, les écarts entre les courbes deviennent extrêmement faibles. L'hydrogène a donc beaucoup moins d'influence sur l'activation. Dans ce cas encore le rôle du produit est d'autant plus important que la température de gazéification est plus basse. C'est cependant la diminution de la vitesse de réaction avec la température qui reste le facteur prépondérant du développement de la surface. L'effet de la température sur l'activation est donc sensiblement le même quelle que soit la composition du mélange réactionnel. C'est ce que l'on constate généralement.

B - ACTIVATION DU COKE A

Nous avons complété notre étude expérimentale sur un autre échantillon de texture différente. Sa réactivité le classe parmi les cokes peu réactifs et les résultats de GUERIN et BASTICK (98) (99) montrent que sa surface développée reste toujours très faible. Il était donc intéressant d'examiner ici son comportement. Le tableau XVIII montre l'évolution de la surface BET et du volume poreux du coke usé à 30 % par CO_2 ou par des mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$.

TABLEAU XVIII

Température	Composition du gaz réactif	Surface B.E.T. (m^2/g)	$V_{\text{uds.}}$ ($p/p_0=0,96$) (cc/g)	Volume Poreux ($\text{cc/g} \times 10^3$)
991 °C	CO_2 pur	13,0	8,8	13,7
	$\text{CO}_2 + 6\% \text{ CO}$	6,6	5,9	9,1
	$\text{CO}_2 + 10\% \text{ CO}$	5,3	4,7	7,3
957 °C	CO_2 pur	15,5	10,1	15,6
	$\text{CO}_2 + 6\% \text{ CO}$	5,3	5,1	7,9
	$\text{CO}_2 + 10\% \text{ CO}$	6,6	5,6	8,7
900 °C	CO_2 pur	17,8	10,1	15,6
	$\text{CO}_2 + 6\% \text{ CO}$	6,3	6,5	10,0
	$\text{CO}_2 + 10\% \text{ CO}$	9,2	7,7	11,9

Le comportement de ce coke est totalement différent de celui du coke T. L'activation paraît moins efficace en présence d'oxyde de carbone, ce qui nous a semblé surprenant. Cependant, en suivant l'évolution de la surface développée en fonction de l'usure (figure 33), on constate qu'ici, encore, dans la phase du développement de la surface c'est lorsque l'on ajoute de l'oxyde de carbone que ce développement est le plus important. Le maximum de la courbe est obtenu plus tôt si la concentration en oxyde de carbone est plus grande ce qui montre que dans ces conditions la gazéification du grain s'effectue plus à

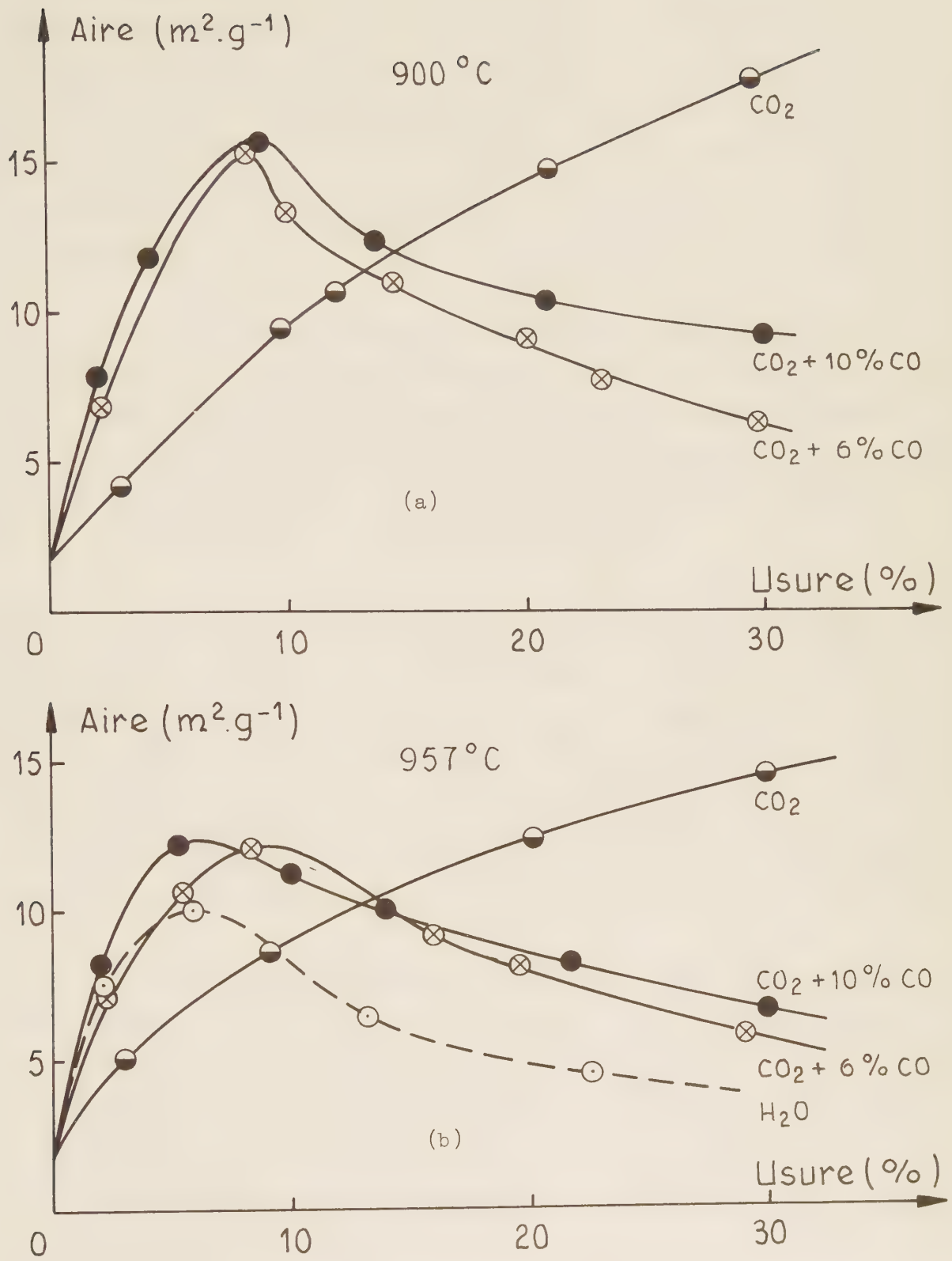


FIGURE 33 : Influence de CO sur l'aire B.E.T. du coke A gazéifié par CO₂.

coeur. La courbe d'activation par CO_2 a une forme nettement différente des autres et elle ne présente pas de maximum tout au moins avant 30 % d'usure. Il y a lieu de remarquer qu'en milieu inhibiteur la surface décroît rapidement après le maximum. La forme de la courbe se rapproche d'ailleurs beaucoup de ce que l'on obtient avec la vapeur d'eau (voir figure 33 b) ce qui indique que les conditions de l'usure sont alors vraisemblablement assez proches des conditions de la gazéification par l'eau ainsi que le laisse prévoir l'étude théorique.

Une étude plus détaillée de l'évolution de la porosité confirme ces résultats. Elle laisse apparaître que pour les faibles usures c'est en présence d'oxyde de carbone que le volume poreux développé est plus important. Nous avons porté sur les figures 34, 35 et 36 l'évolution du volume des pores de rayon inférieur à un rayon limite r_L pour différentes usures réalisées à 957 °C par CO_2 additionné de quantités croissantes de CO.

On remarque tout d'abord que le développement de la porosité se fait extrêmement rapidement en présence de CO. Il suffit pour s'en convaincre d'observer sur ces figures les courbes numérotées (1) qui se rapportent à une usure de 5 % environ. Le développement est surtout important pour les pores de petites tailles. Ceci pourrait provenir soit de l'ouverture de la porosité fermée soit d'une augmentation de la rugosité superficielle. Ainsi pour une usure de 5 % l'augmentation du volume des pores inférieurs à 150 Å est de 3,9 mm³/g avec CO_2 seul, 4,1 mm³/g en présence de 6 % de CO et de 6,2 mm³/g en présence de 10 % de CO.

D'autre part en présence de CO le profil des courbes est beaucoup plus irrégulier et sa forme évolue nettement d'une usure à l'autre. Avec CO_2 seul au contraire l'allure d'ensemble du profil est conservée et son évolution est progressive. L'influence de CO pourrait s'expliquer par une attaque de l'échantillon en profondeur qui modifie nettement la répartition du volume poreux. Avec CO_2 seul au contraire le front d'attaque pénètre progressivement ce qui donne une répartition plus régulière par suite d'un effet de moyenne entre les pores déjà attaqués par le réactif et ceux qui ne le sont pas encore.

Par ailleurs on peut remarquer l'important développement obtenu dès 13 % d'usure avec CO_2 contenant 10 % de CO (figure 36, courbe 3).

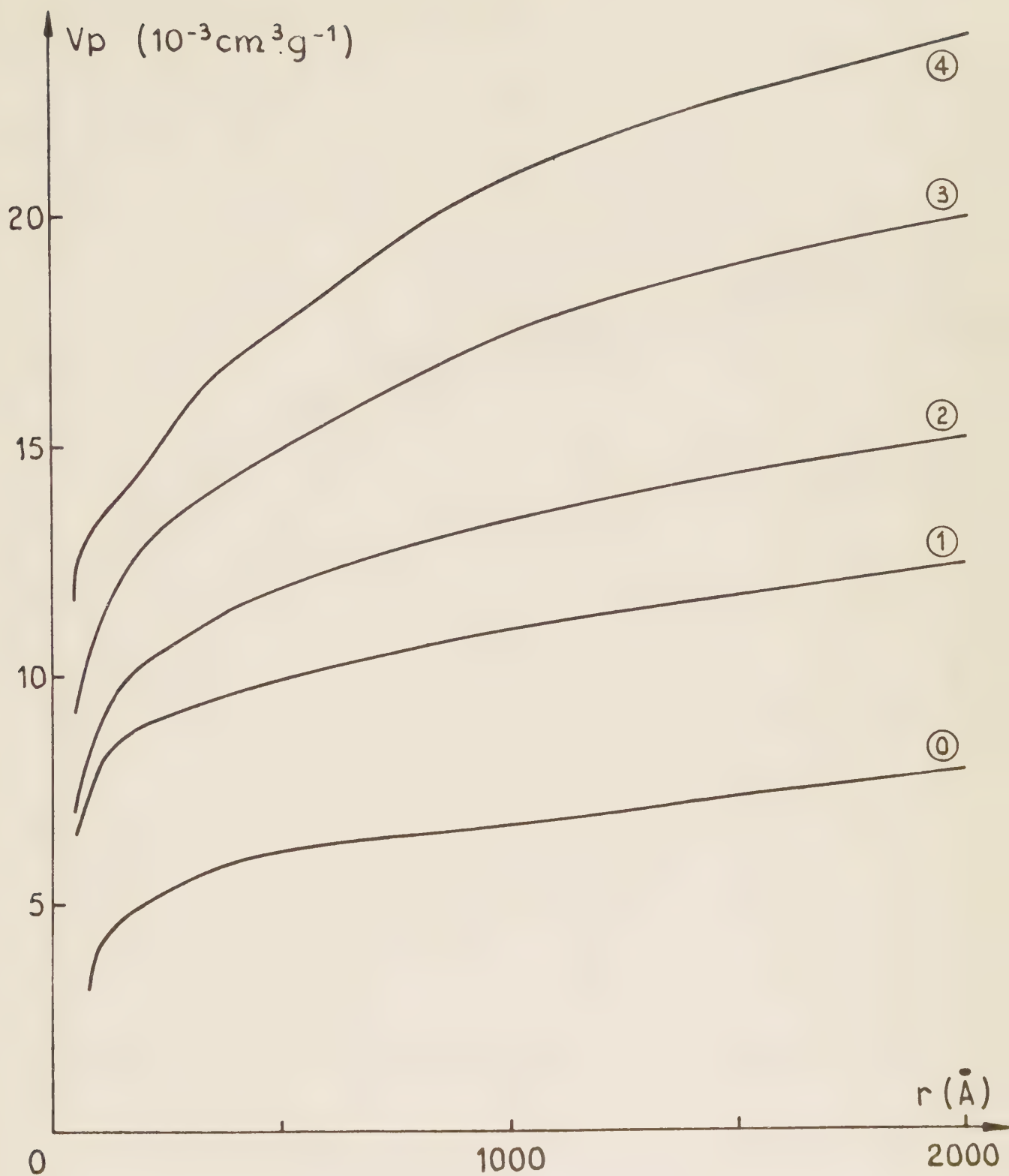


FIGURE 34 : Evolution de la répartition du volume poreux du coke A
au cours de son activation par CO_2 pur.

Courbe 0 : usure 0 % Courbe 1 : usure 5,9 % Courbe 2 : usure 10,3 %
Courbe 3 : usure 19,3 % Courbe 4 : usure 29,4 %

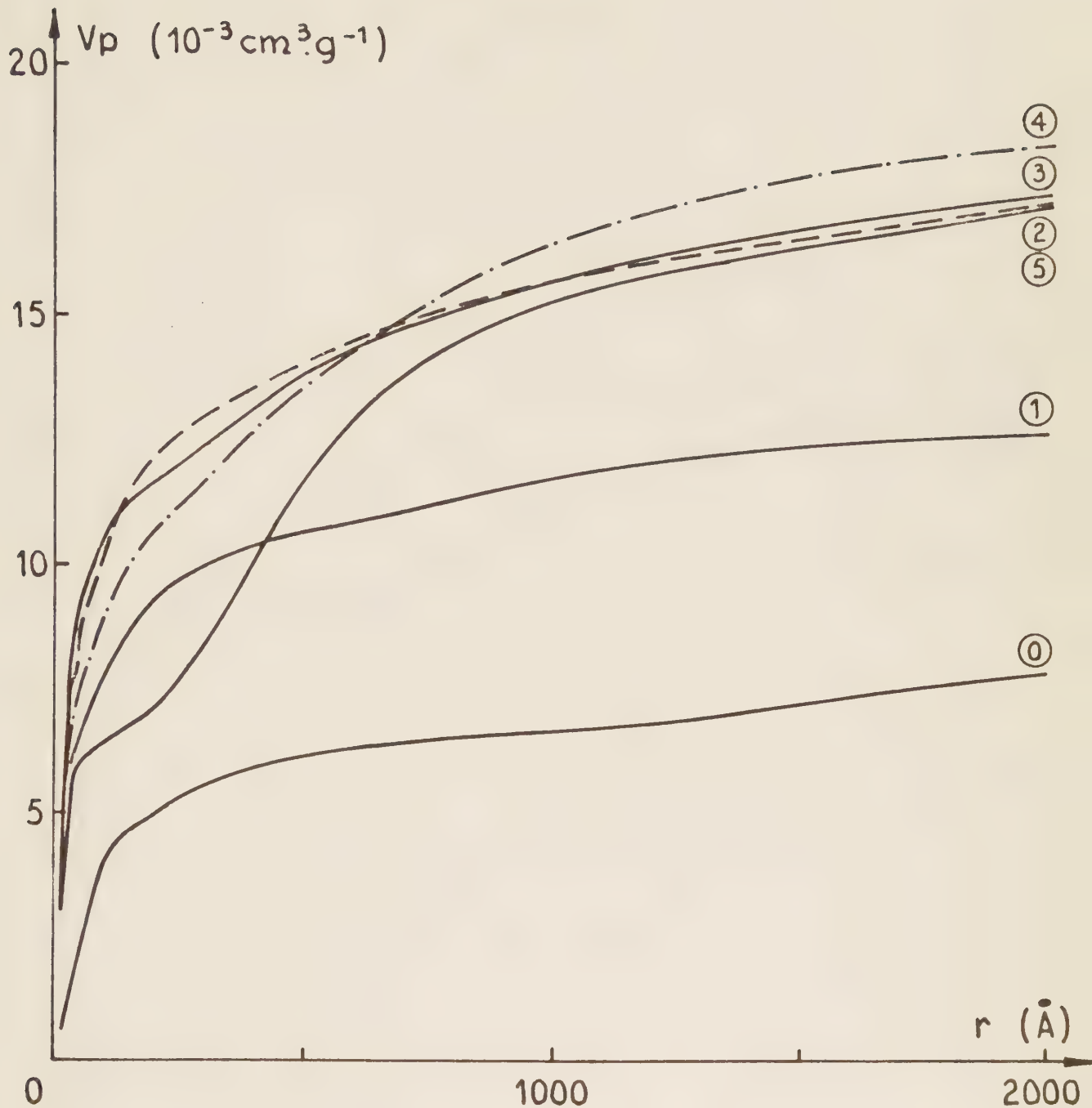


FIGURE 35 : Evolution de la répartition du volume poreux du coke A
au cours de son activation par $\text{CO}_2 + 6\%$ de CO .

Courbe 0 : usure 0 % Courbe 1 : usure 5,6 % Courbe 2 : usure 8,3 %
Courbe 3 : usure 15,8 % Courbe 4 : usure 19,4 % Courbe 5 : usure 29,2 %

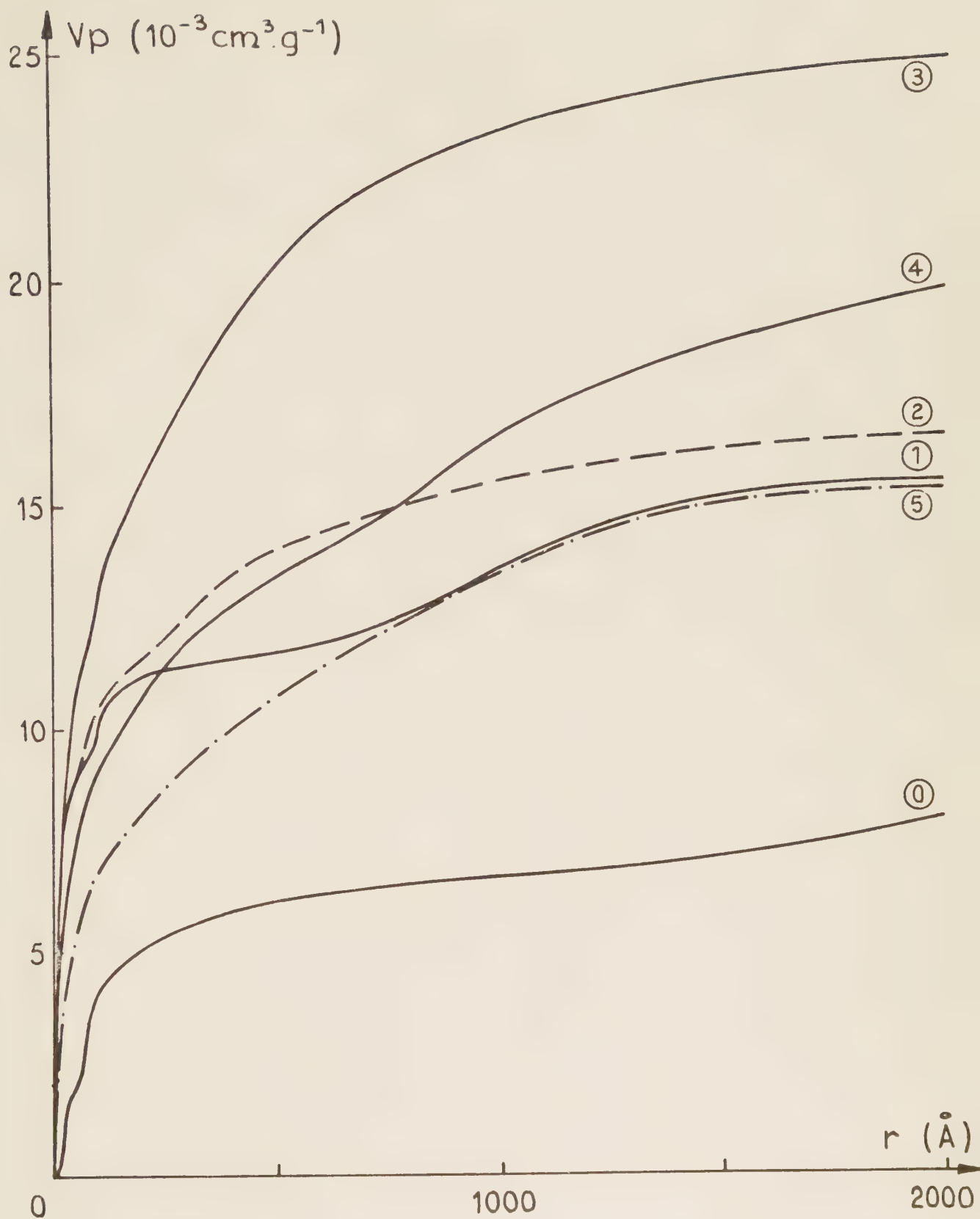


FIGURE 36 : Evolution de la répartition du volume poreux du coke A
au cours de son activation par $\text{CO}_2 + 10\%$ de CO .

Courbe 0 : usure 0 % Courbe 1 : usure 5,2 % Courbe 2 : usure 10,0 %
Courbe 3 : usure 13,8 % Courbe 4 : usure 21,2 % Courbe 5 : usure 29,2 %

C - CONCLUSION

Toutes ces observations sont donc en accord avec les conclusions de l'étude théorique. En particulier on constate dans tous les cas un développement plus important de la porosité en milieu inhibiteur mais il faut cependant remarquer que le résultat dépend aussi et dans une large mesure de la texture initiale des échantillons de départ. La présence d'inhibiteur augmente évidemment le temps de réaction mais comme la capacité d'adsorption des produits est augmentée, il peut y avoir une certaine compensation. C'est pourquoi nous avons envisagé cet aspect et nous avons porté sur la figure 37 la surface développée sur le coke T dans différentes conditions opératoires en fonction du temps nécessaire pour l'obtenir. On met bien en évidence l'augmentation de surface due à la présence d'inhibiteur ainsi que le ralentissement de la réaction. La valeur d'un charbon actif augmente évidemment avec ses possibilités d'adsorption. On a donc intérêt avec CO_2 surtout à 950 °C ou à 1000°C à utiliser des mélanges réactionnels contenant du CO car on obtient à la fois des produits de plus grande surface et une production horaire (exprimée en capacité d'adsorption) plus grande.

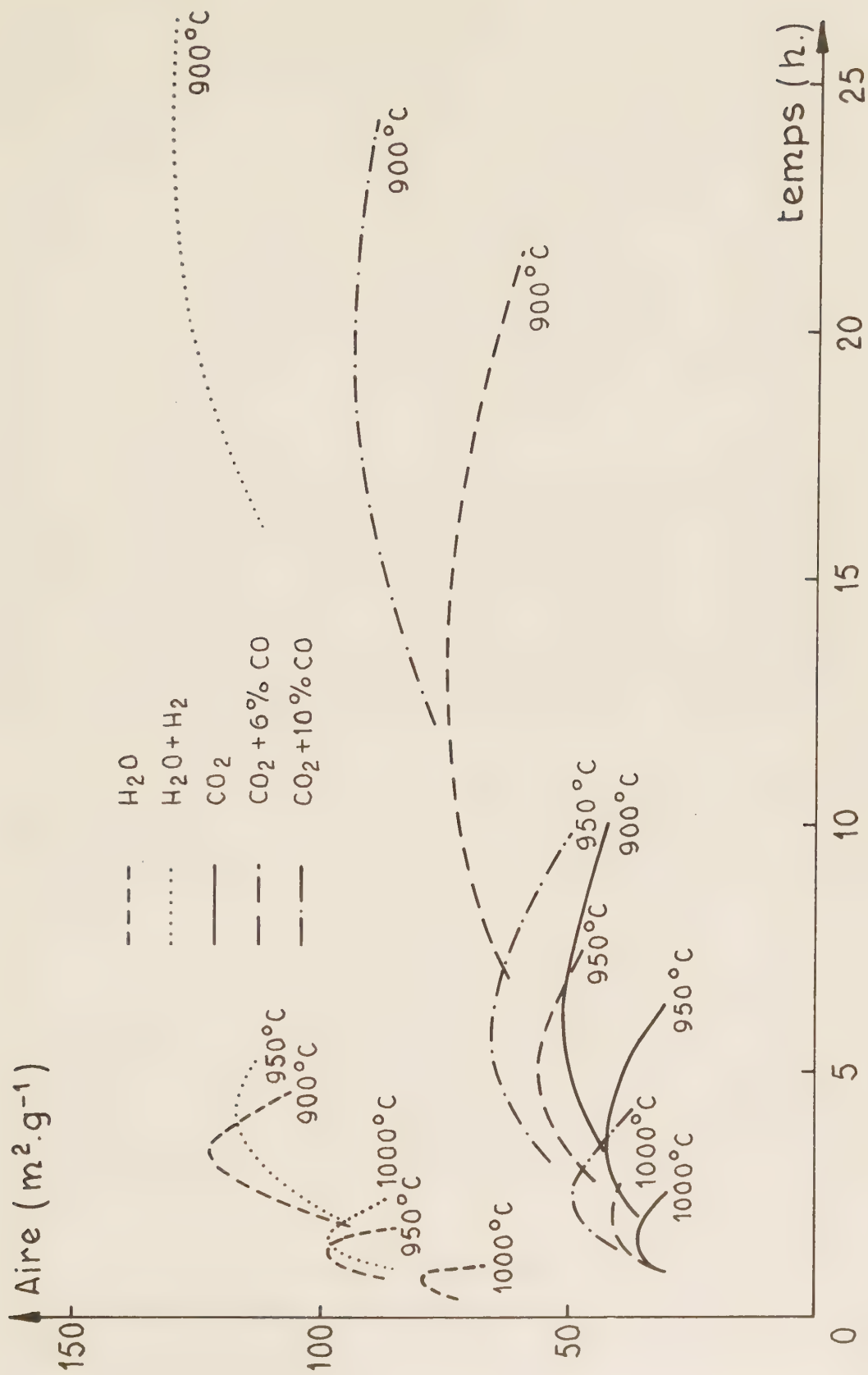


FIGURE 37 : Influence des conditions opératoires sur l'évolution au cours du temps de la surface du coke T.

C H A P I T R E VIII

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

CONCLUSIONS GENERALES

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Ce travail nous a amené à une meilleure compréhension des mécanismes de l'activation des carbones. Les différences de comportement comme agents activants de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone ne pouvaient pas être interprétées en tenant compte uniquement de l'influence de la diffusion des réactifs. Nous avons pu mettre en évidence le rôle important joué par la diffusion des produits inhibiteurs de la réaction dans le développement du réseau poreux et expliquer de manière satisfaisante les différences observées.

L'activation a pu être reliée à un paramètre, indépendant de la texture de l'échantillon, dont la valeur est déterminée par la composition du mélange réactionnel et les constantes des cinétiques physique et chimique de la réaction.

Du point de vue théorique nous avons pu calculer pour une cinétique de LANGMUIR-HINSHELWOOD les profils de concentration et de vitesse pour un pore cylindrique de section quelconque. On met ainsi en évidence par le calcul et on retrouve expérimentalement le rôle joué par l'addition des produits inhibiteurs tant sur la cinétique de réaction que sur le développement du réseau poreux.

Le calcul montre que l'addition d'inhibiteurs dans le mélange réactionnel peut entraîner dans certains cas une augmentation de la vitesse de réaction au fond des pores par suite d'une diminution de la concentration locale en produits inhibiteurs.

Du point de vue industriel, ces résultats conduisent à un certain nombre d'applications. Dans la fabrication des charbons actifs par exemple, on a intérêt à recycler en partie les gaz de réaction pour obtenir des produits de plus grande capacité d'adsorption. Le temps de réaction est certes augmenté, mais dans certaines conditions, le rapport entre la capacité d'adsorption du produit obtenu et le temps nécessaire pour le produire est favorable.

Dans un autre domaine, cette étude montre qu'il faut être très prudent dans l'utilisation des inhibiteurs pour diminuer la corrosion du graphite ou d'autres produits carbonés par certains gaz comme le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. En effet, si la quantité de carbone gazéifiée est globalement diminuée, par contre l'attaque sera plus profonde, ce qui peut être finalement plus dangereux. Dans les échangeurs en particulier cette attaque pourrait accroître la perméabilité des parois et rendre rapidement les appareils inutilisables.

Si tous les aspects de la gazéification des carbonés, en particulier l'étude du mécanisme même de l'inhibition n'ont pas été abordés dans le cadre de ce mémoire, nous pensons cependant avoir mis l'accent sur l'importance en cinétique hétérogène du rôle joué par la diffusion des produits inhibiteurs, ce qui permet d'expliquer les différences de comportement des divers agents activants des carbonés.

[illegible]

- (1) H. CASSAN
Chim. et Ind. (PARIS) 1944, 51, 24.
- (2) H. GUERIN
Les problèmes de la réactivité des combustibles solides, Dunod, PARIS, 1945.
- (3) H. CASSAN
Chaleur et Ind., 1956, 37, p. 301 et 341.
1957, 38, p. 7, 41, 71 et 95.
- (4) H. E. BLAYDEN
Résidential conference on science in the use of coal 1958, E1 - E6.
- (5) P. L. WALKER (Jr), F. RUSINKO et L. G. AUSTIN
Advances in Catalysis, Academic Press, NEW-YORK, 1959, 11, 133.
- (6) M. F. R. MULCAHY, A. CAMERON et W. O. STACY
Commonwealth scientific and industrial research organisation M 163, 1960 (juillet), 10 pages.
- (7) H. GUERIN
J. Chim. phys., 1961, 58, 77.
- (8) H. H. LOWRY
Chemistry of coal utilisation, John WILEY and Sons, NEW-YORK, 1963, p. 892.
- (9) M. F. R. MULCAHY et K. A. KINI
Commonwealth scientific and industrial research organisation. Report n° 225, 1963 (mars), 13 pages.

- (10) G. F. E. C.
Les carbones, Masson, PARIS, 1965, 2 :
(a) M. LETORT p. 239.
(b) X. DUVAL p. 256.
(c) L. BONNETAIN et G. HOYNANT p. 277.
(d) H. GUERIN et M. BASTICK p. 386.
- (11) H. MARSH et B. RAND
Carbon 1971, 9, a) p. 47 ; b) p. 63 ; c) p. 79.
- (12) M. GUILBERT, A. P. LEGRAND, J. UEBERSFELD, J. M. PERROT, M. ROQUES
et M. BASTICK
Carbon (sous presse).
- (13) E. W. THIELE
Ind. Engng. Chem., 1939, 31, 916.
- (14) A. WHEELER
Advances in Catalysis, Academic Press, NEW-YORK, 1951, 3, 249.
- (15) J. SERPINET
Thèse NANCY (1956).
- (16) F. M. LANG, P. MAGNIER, S. MAY et G. PINTE
J. Chim. phys., 1961, 58, 47.
- (17) F. M. LANG, S. KERAUDY, C. KOCH et P. MAGNIER
J. Chim. phys., 1961, 58, 53.
- (18) M. BASTICK et H. GUERIN
J. Chim. phys., 1961, 58, 97.
- (19) P. L. WALKER Jr, F. RUSINKO Jr et E. RAATS
J. Phys. Chem., 1955, 59, 245.
- (20) P. L. WALKER Jr et E. RAATS
J. Phys. Chem., 1956, 60, 364.

- (21) P. L. WALKER Jr et E. RAATS
J. Phys. Chem., 1956, 60, 370.
- (22) J. B. DONNET, P. COUDERC, L. KOBEL et E. PAPIRER
Carbon 1970, 8, 63.
- (23) J. J. KIPLING et B Mc ENANEY
2nd Conf. on Industrial Carbon and Graphite S. C. I. LONDRES,
1966, p. 380.
- (24) G. KAYE
Carbon 1965, 2, 413.
- (25) J. B. DONNET, J. LAHAYE et J. SCHULTZ
Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1769.
- (26) J. B. DONNET, J. SCHULTZ et A. ECKHARDT
Carbon, 1968, 6, 781.
- (27) P. L. WALKER, H. A. Mc KINSTY et J. V. PUSTINGER
Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 1651.
- (28) E. WICKE et H. H. KOPPER
J. Chim. phys., 1961, 58, 25.
- (29) F. M. LANG
C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 1511.
- (30) E. M. FREEMAN et H. MARSH
Carbon 1970, 8, 19.
- (31) E. T. TURKDOGAN, R. G. OLSSON et J. V. VINTERS
Carbon 1970, 8, 545.
- (32) G. R. HENNIG
Z. Electrochem., 1962, 66, 629.

- (33) G. R. HENNIG
J. Chim. phys., 1961, 58, 12.
- (34) G. R. HENNIG
Chemistry and Physics of Carbon (édité par P. L. WALKER Jr)
Vol. 2 p. 1-49. Dekker, NEW-YORK (1966).
- (35) E. G. HUGHES et J. M. THOMAS
Nature 1962, 193, 838.
- (36) J. M. THOMAS
Chemistry and Physics of Carbon (édité par P. L. WALKER Jr)
Vol. 1 p. 121-202. Dekker, NEW YORK (1965).
- (37) F. M. LANG, P. MAGNIER, C. SELLA et J. J. TRILLAT
C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 4114.
- (38) R. L. GRISDALE
J. Appl. Phys., 1953, 24, 1288.
- (39) W. M. KALBACK, L. F. BROWN et R. E. WEST
Carbon 1970, 8, 117.
- (40) J. BUTCHER et D. M. GROVE
Proc. 5th Conf. on Carbon, Pergamon Press, 1962, 1, 205.
- (41) J. WEBER
Thèse 3ème cycle, NANCY, 1965.
Thèse NANCY, 1972.
- (42) P. CHICHE, J. COUE, S. DURIF et S. PREGERMAIN
Carbon 1969, 7, 297.
- (43) R. E. FRANKLIN
Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 668.

- (44) A. F. SEMECHKOVA et D. A. FRANK-KAMENETSKII
Acta Physico Chim., URSS, 1940, 12, 879.
- (45) J. GADSBY, F. J. LONG, P. SLEIGHTHOLM et K. W. SYKES
Proc. Roy. Soc., (LONDON) 1948, A193, 357.
- (46) F. J. LONG et K. W. SYKES
Proc. Roy. Soc., (LONDON) 1948, A194, 377.
- (47) R. F. STRICKLAND-CONSTABLE
J. Chim. phys., 1950, 47, 356.
- (48) A. E. REIF
J. Phys. Chem., 1952, 56, 778 ;
1952, 56, 785.
- (49) S. ERGUN
J. Phys. Chem., 1956, 60, 480.
- (50) K. HEDDEN, H. H. KOPPER et V. SCHULZE
Z. physikal. Chem., (FRANKFURT) Neue Folge 1959, 22, 23.
- (51) J. E. ANTILL et K. A. PEAKALL
J. Nucl. Mat., 1960, 2, 31.
- (52) C. HEUCHAMPS
Bull. Soc. Chim., 1965, p. 2955.
- (53) E. T. TURKDOGAN et J. V. VINTERS
Carbon 1970, 8, 39.
- (54) W. K. LEWIS, E. R. GILLILAND et G. T. Mc BRIDE Jr
Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 1213.
- (55) F. BONNER et J. TURKEVICH
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 561.

- (56) R. F. STRICKLAND-CONSTABLE
Proc. Roy. Soc., (LONDON) 1947, A189, 1.
- (57) R. F. STRICKLAND-CONSTABLE
Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 769.
- (58) F. BOULANGIER, X. DUVAL et M. LETORT
Proc. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon Press, NEW-YORK, 1959, p. 257.
- (59) E. T. TURKDOGAN et J. V. VINTERS
Carbon 1970, 8, 39.
- (60) A. KEY
Gas Research Board Commun (LONDON) 1948, 40.
- (61) S. ERGUN et M. MENTSER
*Chemistry and Physics of Carbon (édité par P. L. WALKER Jr)
Vol. 1 p. 203-263. Dekker, NEW YORK (1965).*
- (62) J. GADSBY, C. N. HINSHELWOOD et K. W. SYKES
Proc. Roy. Soc. (LONDON) 1946, A187, 129.
- (63) F. J. LONG et K. W. SYKES
Proc. Roy. Soc. (LONDON) 1952, A215, 100.
- (64) G. BLYHOLDER et H. EYRING
J. Phys. Chem. (1959) 63, 693.
- (65) H. F. JOHNSTONE, C. Y. CHEN et D. S. SCOTT
Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 1564.
- (66) D. VORTMEYER - Diplomarbeit HAMBOURG 1956, cité par K. HEDDEN et E. WICKE
Proc. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon Press, 1959, p. 249.
- (67) J. D. BLACKWOOD et F. Mc GRORY
Australian J. Chem., 1958, 11, 16.

- (68) J. D. BLACKWOOD
Coke and Gas 1960, 22, 190.
- (68 bis) G. L. MONTET et G. E. MYERS
Carbon 1970, 9, 673.
- (69) J. M. PILCHER, P. L. WALKER et C. C. WRIGHT
Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1742.
- (70) J. S. BINSFORD et H. EYRING
J. Phys. Chem., 1956, 60, 486.
- (71) H. R. BATCHELDER, R. M. BUSCHE et W. P. ARMSTRONG
Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1856.
- (72) O. G. INGLES
Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 706.
- (73) W. M. GRAVEN et F. J. LONG
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2602.
- (74) I. R. S. I. D. - Etude des propriétés des six cokes.
Publ. IRSID, série B, n°35, 1957, 116 pages.
- (75) D. SANNA - Cité par H. H. LOWRY
Chemistry of coal utilisation, John WILEY and Sons, NEW YORK
1963, p. 497.
- (76) R. E. FRANKLIN
Acta Cryst 1951, 4, 253.
- (77) R. E. FRANKLIN
J. Chim. phys., 1950, 47, 573.
- (78) A. OBERLIN et J. P. ROUCHY
Carbon 1971, 9, 39.

- (79) B. CARTON et A. HEROLD
Bull. Soc. Chim., 1970, p. 4264.
- (80) P. CHICHE, S. DURIF et S. PREGERMAIN
J. Chim. phys., 1963, 60, 825.
- (81) M. ROQUES, J. WEBER et M. BASTICK
Proc. 3rd conference on industrial Carbons and Graphite.
Society of Chemical Industry, LONDON 1970, p. 226.
- (82) P. CHEVENARD, X. WACHE et R. de la TULLAYE
Bull. Soc. Chem., 1944, p. 41.
- (83) M. MOUTACH
Thèse Doct. Univ. NANCY 1957.
- (84) M. MOUTACH et H. GUERIN
Bull. Soc. Chim., 1958, p. 1008.
- (85) H. GUERIN - *Traité de manipulation et d'analyse des gaz*,
Masson, PARIS, 1952, p. 273.
- (86) H. E. RIES, R. A. van NORSTRAND, M. F. L. JOHNSON et H. O. BAUERMEISTER
J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1242.
- (87) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- (88) S. BRUNAUER - *The adsorption of gases and vapours*,
Princeton University Press, Princeton 1945.
- (89) T. L. HILL
Advances in Catalysis, Academic Press, NEW YORK, 1952, 4, 211.
- (90) P. CHICHE
J. Chim. phys., 1962, 59, 375.

- (91) D. M. YOUNG et A. D. CROWELL
Physical adsorption of gases, BUTTERWORTHS, LONDON 1962.
- (92) S. ROSS et J. P. OLIVIER
On physical adsorption, Interscience Publishers,
NEW YORK 1964.
- (93) M. BASTICK, P. CHICHE et J. RAPPENEAU
Les carbones (G.F.E.C.) Masson, PARIS, 1965, 2, 24.
- (94) I. LANGMUIR
J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 1361.
- (95) R. MONTARNAL
J. Phys. Radium 1953, 14, 732.
- (96) C. CLEMENT et R. MONTARNAL
J. Chim. phys. 1962, 59, 195.
- (97) E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA
J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- (98) M. BASTICK, J. BASTICK, M. MOUTACH et H. GUERIN
C.R. Acad. Sci., 1955, 240, 2524.
- (99) M. BASTICK, M. MOUTACH et H. GUERIN
C.R. Acad. Sci., 1956, 243, 1764.
- (100) M. BASTICK
Bull. Soc. Chim., 1957, p. 538.
- (101) M. BASTICK
Bull. Soc. Chim., 1957, p. 916.
- (102) H. GUERIN et M. BASTICK
Bull. Soc. Chim., 1961, p. 127.

- (103) H. GUERIN et M. MOUTACH
Bull. Soc. Chim., 1959, p. 102.
- (104) I. LANGMUIR
Trans. Fara. Soc. 1921, 17, 607.
- (105) C. N. HINSHELWOOD
The Kinetics of Chemical Change, Clarendon Press, OXFORD 1940.
- (106) K. J. LAIDLER
Catalysis (édité par P. H. EMMETT)
Vol. 1, Rheinhold, NEW YORK, 1954, Chap. 3, 4 et 5.
- (107) E. K. RIDEAL
Sabatier Lecture : J. Soc. Chem. Ind. 1943, 62, 335.
- (108) D. D. ELEY
Quart. Rev. (LONDON) 1949, 3, 209.
- (109) L. BONNETAIN et G. HOYNANT
Les Carbones (G.F.E.C.), Masson, PARIS, 1965, 2, Chap. 17, 355.
- (110) J. M. PERROT, M. BASTICK et H. GUERIN
C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 351.
- (111) J. M. PERROT
Bull. Soc. Chim., 1965, p. 3198.
- (112) J. M. PERROT et M. BASTICK
C.R. Acad. Sci., 1970, 270, 584.
- (113) J. M. PERROT et M. BASTICK
Bull. Soc. Chim., 1971, p. 371.
- (114) J. M. PERROT et M. BASTICK
Bull. Soc. Chim., 1971, p. 1558.

- (115) R. H. TIEN et E. T. TURKDOGAN
Carbon 1972, 10, 35.
- (116) E. T. TURKDOGAN et J. V. VINTERS
Carbon 1972, 10, 97.
- (117) J. V. BEST, D. A. DOMINEY et C. J. WOOD
Carbon 1972, 10, 317.
- (118) H. J. GRABKE
Carbon 1972, 10, 587.
- (119) J. W. HASSLER
Activated Carbon, Chemical Publishing Company Inc
NEW YORK 1963.
- (120) N. V. MALIN
Zh. Prikl. Khim. (LENINGRAD),
1970, 43, 7, 1538.
- (121) P. C. BOWES et A. CAMERON
J. Appl. Chem. Biotechnol., 1971, 21, 244.
- (122) BRUCE Mc CAROLL et D. W. Mc KEE
Carbon 1971, 9, 301.
- (123) C. L. GREISER
Water Wastes Engng 1971, 8, 7, 34.
- (124) E. P. SEBASTIAN
Water Waste Treat., 1972, 15, 5, 9.
- (125) Y. TODA, N. YUKI et S. TOYODA
Carbon 1972, 10, 13.
- (126) I. A. YAVORSKY
Carbon 1972, 10, 649.

(127) T. R. ACHARYA et D. R. OLANDER

Carbon 1973, 11, 7.

(128) H. J. SCHROTER, H. JÜNTGEN et W. PETERS

Carbon 1973, 11, 93.

(129) H. Y. SOHN et J. SZEKELY

Chem. Eng. Sci., 1973, 28, 1169.

ANNEXE I

---:---:---:---:---:---:---

PREPARATION DES COKES DE SACCHAROSE CS-1 ET CS-2

---:---:---:---:---:---:---

Nous avons fait subir au saccharose un premier stade de carbonisation en le portant à 160 °C dans une capsule. Au cours de ce premier stade il se produit un important dégagement de matières volatiles et le produit perd ainsi la moitié de sa masse. Après refroidissement on obtient un solide brun et dur que nous avons broyé et homogénéisé. Sa composition est la suivante :

$$C = 48,8 \% \text{ (en masse)}$$

$$H = 5,8 \%$$

$$O = 45,4 \%$$

Le second stade de carbonisation consiste à le porter à 750 °C sous courant d'azote. Nous avons ainsi préparé deux échantillons qui diffèrent l'un de l'autre par la vitesse de chauffe. Le premier est obtenu avec une vitesse de chauffe de 8 °C/mn environ, le second avec une vitesse de 19 °C/mn. La composition des semi-cokes obtenus est assez différente :

	C = 93,5 %		C = 96,5 %
SC-1	H = 1,76 %	SC-2	H = 1,30 %
	O = 4,50 %		O = 2,0 %

Nous avons alors porté ces deux semi-cokes à 1000 °C sous vide pendant 2 h 1/2 pour obtenir les échantillons de coke CS-1 et CS-2. Leur composition chimique est alors très voisine :

	C = 98,9 %		C = 98,8 %
CS-1	H = 0,29 %	CS-2	H = 0,30 %
	O = 0,6 %		O = 0,7 %

Les autres caractéristiques (réactivités, texture) des échantillons CS-1 et CS-2 ainsi obtenus se sont finalement révélées extrêmement proches au point qu'il nous a été impossible de les distinguer.

color : size : shape : material : texture :

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : POSITION DU PROBLEME - RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA GAZEIFICATION DES CARBONES	3
A - <u>L'ACTIVATION DES CARBONES</u>	3
1) GENERALITES	3
2) LES PROCESSUS D'ACTIVATION	4
3) L'ELARGISSEMENT DES PORES EXISTANTS AU COURS DE LA GAZEIFICATION	4
4) LA CREATION DE PORES NOUVEAUX PAR GAZEIFICATION SELECTIVE	6
5) L'OUVERTURE DE LA POROSITE INACCESSIBLE	9
6) CONCLUSIONS	10
B - <u>LA REACTIVITE DES CARBONES</u>	10
1) GENERALITES	10
2) LA GAZEIFICATION PAR CO ₂	11
a) Vitesse de la réaction	11
b) Mécanisme de la réaction	12
c) Energie d'activation	14
3) LA GAZEIFICATION PAR LA VAPEUR D'EAU	14
a) Vitesse de la réaction	14
b) Mécanisme de la réaction	15
c) Energie d'activation	16
4) COMPARAISON DES VITESSES DE REACTION DES CARBONES AVEC LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE	17
5) CONCLUSIONS	17

	<u>Pages</u>
CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES	18
A - <u>CARACTERISTIQUES GENERALES</u>	18
B - <u>CARACTERISTIQUES TEXTURALES</u>	20
1) DENSITE	21
a) Densité vraie	21
b) Densité réelle ou densité pycnométrique	22
c) Densité apparente ou densité de contour	22
2) POROSITE	24
3) SURFACE SPECIFIQUE ET VOLUME POREUX	24
C - <u>CONCLUSION</u>	25
CHAPITRE III : METHODES D'ETUDE DE L'ACTIVATION DES CARBONES	26
I - L'ETUDE DE LA GAZEIFICATION	26
A - <u>METHODE THERMOGRAVIMETRIQUE</u>	26
1) APPAREIL UTILISE POUR LA GAZEIFICATION PAR CO ₂	26
2) APPAREIL MODIFIE POUR LA GAZEIFICATION PAR DES MELANGES DE CO ET CO ₂	28
3) MODE OPERATOIRE	28
4) PRESENTATION DES RESULTATS	30
B - <u>METHODE GAZOMETRIQUE</u>	31
1) DISPOSITIF EXPERIMENTAL	31
a) Tube laboratoire	31
b) Analyseurs infrarouges	31
c) Dispositifs de régulation des débits gazeux	33
2) MODIFICATION DU DISPOSITIF EMPLOYE	34

	<u>Pages</u>
3) MODE OPERATOIRE	34
4) EXPRESSION DES RESULTATS	34
II - ETUDE DE LA TEXTURE POREUSE	37
1) APPAREIL UTILISE	39
2) MODE OPERATOIRE	39
3) DETERMINATION DE LA SURFACE INTERNE A PARTIR DES DONNEES DE L'ADSORPTION	40
4) DETERMINATION DU VOLUME POREUX & PARTIR DES DONNEES DE L'ADSORPTION	41
5) DETERMINATION DE LA POROSITE DIFFERENTIELLE A PARTIR DE L'ISOTHERME DE DESORPTION	42
a) Méthode de MONTARNAL	43
b) Méthode modifiée	44
CHAPITRE IV : ETUDE PRELIMINAIRE DE L'ACTIVATION DES CARBONES PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE	47
1) INTRODUCTION	47
2) LES RESULTATS DE BASTICK, MOUTACH et GUERIN	47
3) GAZEIFICATION DES COKES DANS DES CONDITIONS IDENTIQUES PAR LA VAPEUR D'EAU ET LE DIOXYDE DE CARBONE	52
a) Comparaison des surfaces développées	52
b) Comparaison des vitesses de gazéification	54
4) CONCLUSIONS	54
CHAPITRE V : ROLE DE L'OUVERTURE DE LA POROSITE FERMEE DANS L'ACTIVATION DES CARBONES	57
1) INTRODUCTION	57
2) LES RESULTATS OBTENUS SUR LE COKE DE SACCHAROSE CS-1 ..	57

	<u>Pages</u>
3) INTERPRETATION	59
4) LES RESULTATS OBTENUS SUR D'AUTRES COKES	61
5) CONCLUSIONS	62
CHAPITRE VI : ETUDE THEORIQUE DU ROLE DE L'INHIBITION DANS	
L'ACTIVATION DES CARBONES	63
A - <u>ETUDE DU BILAN MATIERE</u>	63
1) RELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS DES REACTIFS ET DES	
PRODUITS DANS LE PORE	64
a) Cas d'une réaction unique	64
b) Cas de plusieurs réactions simultanées	65
2) CONDITIONS DE VALIDITE DU CALCUL PRECEDENT	66
3) CAS DES REACTIONS DONT LA VITESSE EST RAPIDE	68
a) La réaction est unique	68
b) Il existe plusieurs réactions simultanées	69
4) APPLICATION A LA GAZEIFICATION DES CARBONES	70
a) Gazéification des carbones par le dioxyde de	
carbone	70
b) Gazéification des carbones poreux par la vapeur	
d'eau	73
5) CONCLUSIONS	78
B - <u>ETUDE CINETIQUE</u>	78
1) INTRODUCTION	78
2) MISE EN EQUATION	79
3) DISCUSSION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE	80
a) Signe de $\frac{d^2 \theta}{dz^2}$	80
b) Sens physique de l'équation	81

	<u>Pages</u>
4) RESOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE :	
$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = \frac{\alpha \theta}{\beta \theta + \gamma}$	84
a) Résolution mathématique	84
b) Résolution approchée	86
c) Résultats à l'aide d'une calculatrice analogique	92
d) Comparaison des résultats	93
5) ETABLISSEMENT DU PROFIL DES VITESSES - APPLICATION A L'ACTIVATION	97
a) La réaction est fortement inhibée par les produits formés	97
b) La réaction est faiblement inhibée par les produits formés	99
6) CONCLUSIONS	99
CHAPITRE VII : ETUDE EXPERIMENTALE DU ROLE DE L'INHIBITION	102
A - <u>ACTIVATION DU COKE T</u>	102
1) LA GAZEIFICATION PAR CO ₂ OU DES MELANGES CO-CO ₂	102
2) LA GAZEIFICATION PAR H ₂ O OU DES MELANGES H ₂ -H ₂ O	109
B - <u>ACTIVATION DU COKE A</u>	115
C - <u>CONCLUSION</u>	121
CHAPITRE VIII : CONCLUSIONS GENERALES	123
BIBLIOGRAPHIE	125
ANNEXE :	
Préparation des cokes de saccharose CS-1 et CS-2 ...	137

NOM DE L'ETUDIANT : P E R R O T Jean-Marie

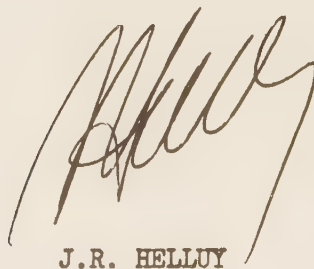
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT D'ETAT EN SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 5.9.73

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J.R. Helluy', written in a cursive style.

J.R. HELLUY

